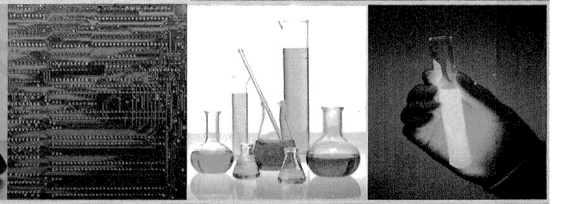
الكيمياء الحركية والكهربية

دكتور
محمد مجدى عبد الله واصل



دار النشر للجامعات

الكيمياء الحركية والكهربية

بسم الله الرحمن الرحيم

إهداء

إلى كل الدارسين والباحثين
في مصر والعالم والعربي

الكيمياء الحركية والكهربية

دكتور
محمد مجدى عبد الله واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
كلية العلوم - جامعة الأزهر

الكتاب : الكيمياء الحركية والكهربية

المؤلف : أ.د. محمدمجدى عبد الله واصل

رقم الطبعة : الأولى

تاريخ الإصدار : ١٤٢٥ هـ - ٢٠٠٤م

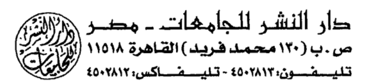
حقوق الطبع : محفوظة للناشر

الناشر : دار النشر للجامعات

رقم الإيداع : ٢٠٠٣/٥٤٣٩

الترقيم الدولى : I.S.B.N: 977-316-113-7

الكود : ٢/١٥١



بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

إن من أهم عوامل النبوغ والتفوق عند الطالب ، هو فهم المادة العلمية فهماً صحيحاً ، ومن أيسر السبل التى تؤدى إلى ذلك هو توافق اللغة التى نشأ عليها وتربى فى ظلها مع اللغة التى تكتب بها المادة العلمية .

لذلك أصبح لزاماً علينا أن نقدم المادة العلمية باللغة العربية للحصول على أنواع المعرفة المختلفة .

وتيسيراً على أبنائى الطلاب فى الجامعات والمعاهد العليا وإخوانى الباحثين . أقدم هذا الجهد المتواضع « الكيمياء الحركية والكهربية » والذى يحتاجه عدد كبير من الطلاب والباحثين فى كليات العلوم والتربية والهندسة والزراعة والصيدلة وكليات البنات .

وفى هذا الكتاب حاولت استعراض بعض الموضوعات الأساسية فى الكيمياء الحركية والكهربية بأسلوب دقيق يعمل على تزويد الدارسين والباحثين بالمعلومات الأساسية .

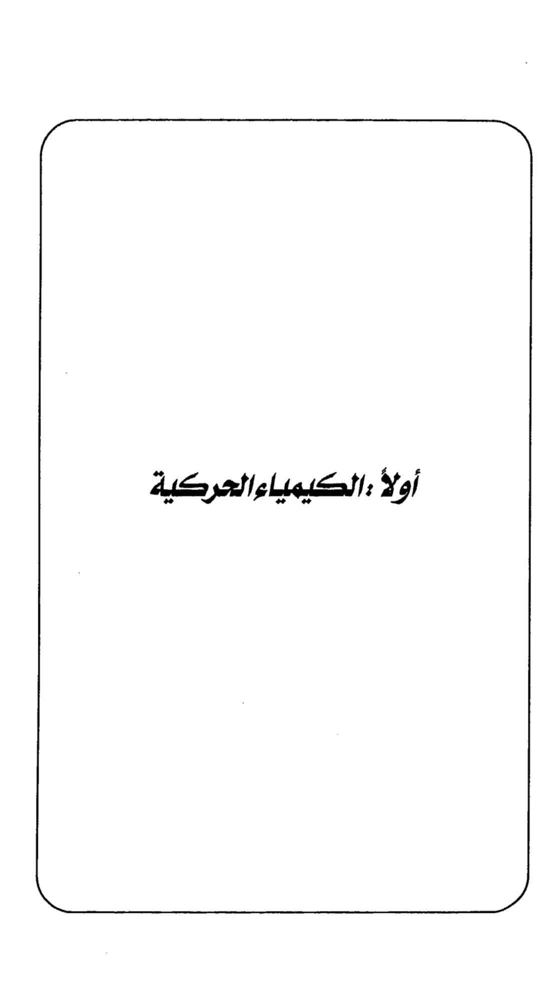
وآمل أن أكون بهذا الجهد المتواضع قد أضفت جديداً إلى المكتبة العربية فى مجال الكيمياء الفيزيائية ، وساهمت فى التيسير على الدارسين والباحثين .

والله ولى التوفيق ،،

القاهرة ٢٠٠٣

دكتور

محمد مجدى عبد الله واصل



أولاً : الكيمياء الحركية

الكيمياء الحركية

مقـــدمة :

الكيمياء الحركية هى فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية يختص بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية وآلياتها . وتختلف الكيمياء الحركية عن الديناميكا الحرارية فى أن الأخيرة تختص فقط بدراسة الحالة الابتدائية والنهائية لأى نظام - وتهتم بدراسة علاقات الطاقة بين المواد المتفاعلة والنواتج فى أى تفاعل كيميائى - وهى لا تختص ببحث الميكانيكية التى يتحول بواسطتها النظام من حالة إلى أخرى ولا بالزمن اللازم لهذا التحول . والحركية الكيميائية مكملة للديناميكا الحرارية فى إعطاء معلومات يستفاد منها فى معرفة طريقة وصول النظام إلى حالة اتزان وكذلك الآلية التى يتحول بها النظام من متفاعلات إلى نواتج .

وليست كل التفاعلات الكيميائية مناسبة لدراسة الحركية فمثلاً كثيراً من التفاعلات الأيونية مثل عمليات التعادل بين حامض قوى وقاعدة قوية تكون سريعة جداً وتعرف بالتفاعلات اللحظية Instantaneous Reactions ومن أمثلتها أيضاً تفاعلات الانفجار وبعض التفاعلات الأخرى مثل $2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2\,O_4$ تتم أيضاً بسرعة كبيرة جداً لدرجة لا يمكن معها تعيين سرعتها أو لابد من اتباع طرق معينة خاصة لتعيينها . وبعض التفاعلات الأخرى بطيئة جداً لدرجة أنه يلزم بعض الشهور أو السنوات لملاحظة أى تغير ملموس عند درجة الحرارة العادية ومن أمثلة هذه التفاعلات اتحاد الهيدروجين والأكسجين ليعطى الماء فى غياب أى عامل مساعد . وتقع كل هذه التفاعلات الأخرى التى يمكن قياس سرعتها بسهولة بين هذين النوعين من التفاعلات وتشمل هذه المجموعة تفاعلات غازية كثيرة وتفاعلات فى المحاليل تتضمن مواد عضوية وغير عضوية .

ولا يمكن حاليًا التنبؤ بسرعة التفاعلات الكيميائية من الوجهة النظرية البحتة إلا فى أبسط التفاعلات التى عرفت حتى الآن ولهذا فإنه يجب تعيين سرعة التفاعلات الكيميائية عمليًا كل على حدة وغالبًا ما تكون التفاعلات الكيميائية معقدة ، ويعتقد أن معظمها يتكون من سلسلة من التفاعلات الأولية البسيطة التى تكون فى مجموعها التفاعل العام .. فمثلاً من المعروف أن تكون كلوريد الهيدروجين من الهيدروجين والكلور بالخطوات الأولية الآتية :

$$Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl^{\cdot}$$

$$Cl^{\cdot} + H_2 \longrightarrow HCl + H^{\cdot}$$

$$H^{\cdot} + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^{\cdot}$$

$$H^{\cdot} + HCl \longrightarrow H_2 + Cl^{\cdot}$$

وعندما تؤخذ هذه الخطوات فى مجموعها لأى تفاعل فإنها تعرف بميكانيكية التفاعل .

سرعة التفاعل :

يعبر عن سرعة أى تفاعل كيميائى بمعلومية تركيز أحد المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل العام وتعرف السرعة بأنها « المعدل الزمنى للتغير فى تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة » ففى التفاعل : $2A + B \longrightarrow A_2B$ يعبر عن سرعة التفاعل بالمعدل الزمنى لاختفاء المادة A ، كما يلى :

المعدل الزمنى لاختفاء المادة (A) .... = $\frac{-d\,c_A}{dt}$ .... (1)

حيث c_A تركيز المادة (A) فى زمن قدره (t) وتعنى الإشارة السالبة أن تركيز A يتناقص مع الزمن ويمكن التعبير عن السرعة أيضًا باختفاء المادة B :

المعدل الزمنى لاختفاء المادة (B) .... = $\frac{-d\,c_B}{dt}$ .... (2)

كما يمكن التعبير عن السرعة بمعلومية تكوين الناتج A_2B بواسطة :

$$\text{سرعة تكوين } (A_2B) = + \frac{d\,c_{A_2B}}{dt} \quad \ldots\ldots (3)$$

حيث تعنى الإشارة الموجبة أن تركيز A_2B يزيد مع الزمن وتستعمل هذه المشتقات لأن سرعة التفاعلات غالبًا ما تتغير مع الزمن واستعمال تركيز المادة بدلاً من كميتها فى تعريف السرعة يجعلها من الخصائص التى لا تتأثر بحجم النظام (Intensive property) .

ويتضح من المثال السابق أن سرعات التفاعل المعبر عنها بالمعادلات 1, 2, 3 ليست متساوية لأن سرعة اختفاء المادة A هى ضعف سرعة اختفاء المادة B وكذلك ضعف سرعة تكوين الناتج A_2B ولهذا يمكن التعبير عن سرعة هذا التفاعل بواسطة أحد المشتقات المتكافئة الآتية :

$$-\frac{d\,c_A}{dt} = -\frac{2\,d\,c_B}{dt} = \frac{2\,d\,c_{A_2B}}{dt} \quad \ldots\ldots (4)$$

ولهذا السبب فإنه من المهم أن تحدد المادة التى تؤخذ فى الاعتبار عند التعبير عن السرعة التى قد تختلف من مادة إلى أخرى فى نفس التفاعل ، وفى الحالة العامة يمكن كتابة المعادلة العامة التالية :

$$a A + b B = g G + h H$$

ومن السهل أن نستنتج :

$$\frac{I}{a}\left(-\frac{d\,c_A}{dt}\right) = \frac{I}{b}\left(-\frac{d\,c_B}{dt}\right) = \frac{I}{g}\left(\frac{d\,c_G}{dt}\right) = \frac{I}{h}\left(\frac{d\,c_H}{dt}\right) \quad \ldots\ldots (5)$$

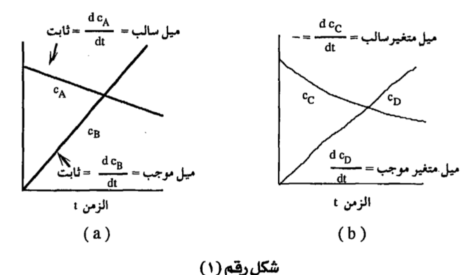
ويستحسن استعمال وحدات التركيز المكافئ بدلاً من التركيز الجزيجرامى فى التعبير عن السرعة فإذا كانت x هى عدد المكافئات فى اللتر التى تتفاعل فى الزمن t فإن $\frac{dx}{dt}$ هى التعبير الأنسب .

وبجانب التغير فى التركيز فإن هناك متغيرات أخرى يمكن استعمالها فى

التعبير عن السرعة مثل الضغط فى حالة التفاعلات الغازية والدوران الضوئى فى حالة التفاعلات التى تتضمن مواداً نشطة ضوئًا وتعتمد هذه المتغيرات دائمًا على تركيز المواد المتفاعلة اعتماداً خطيًا فى العادة ولهذا يمكن أن تعامل كأنها مكافئة للتركيز .

ويمكن تفهم معنى سرعة التفاعل بوضوح أكثر إذا درست بيانيًا - نفرض أن العلاقة بين تركيز المواد المتفاعلة والناتجة مع الزمن هى علاقة خطية بالنسبة لتفاعل مثل $A \longrightarrow B$ كما هو مبين بالشكل رقم (١) ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالمعدل الزمنى للتغير فى تركيز المادة المتفاعلة أو الناتجة (وتساوى السرعتين $- \frac{d\,c_A}{dt}$ و $+ \frac{d\,c_B}{dt}$) يميل كل من الخطين A و B على التوالى وبما أن العلاقة خطية فإن الميل يكون ثابتًا ولهذا فإن سرعة التفاعل لا تعتمد على الزمن وحيث إن السرعات ثابتة لهذا التفاعل فإنها لا تعتمد أيضًا على تركيز المواد المتفاعلة والناتجة بالرغم من تغيرهما أثناء التفاعل وكما سنرى فيما بعد يعتبر هذا التفاعل من التفاعلات ذات الرتبة صفر .

وإذا اعتبرنا تفاعلاً آخر : $C \longrightarrow D$ لا تكون فيه العلاقة بين التركيز والزمن علاقة خطية بل فى صورة منحنى كما هو مبين فى شكل (١ b) ويلاحظ أن ميل المنحنى يتغير باستمرار مع الزمن وبما أن الميل يساوى السرعة فإن الأخيرة تتغير أيضًا مع الزمن ومع تركيز المواد المتفاعلة والناتجة وكما سنرى فيما بعد أن هذه التفاعلات ليست من رتبة الصفر .



شكل رقم (١)

العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعل :

تعتمد سرعة التفاعلات الكيميائية على عدة عوامل أهمها ما يلى :

١ - **طبيعة المواد المتفاعلة :** تتغير السرعة من تفاعل إلى آخر تبعًا للحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة (غاز - سائل - صلب) ونوعها (أيون - جزئى متعادل - شق حر) وأيضًا تبعًا لتركيبها الكيميائى .

٢ - **درجة الحرارة :** تزداد سرعة التفاعل فى معظم الأحيان بزيادة درجة الحرارة وقد وجد أنه فى حالات كثيرة تتضاعف سرعة التفاعل مرتين أو ثلاث مرات لكل زيادة فى درجة الحرارة قدرها ١٠° م .

٣ - **التركيز :** فى معظم الحالات تكون سرعة التفاعل الكيميائى دالة لتركيز بعض أو كل المواد المشتركة فى التفاعل (مواد متفاعلة وناتجة) ولكن فى العادة المواد المتفاعلة فقط . والزيادة فى تركيز المواد المتفاعلة عمومًا تزيد من سرعة التفاعل ويجب أن نضع فى الاعتبار أن سرعة أى تفاعل لا تظل ثابتة طوال سير التفاعل ولكنها تكون أعلى ما يمكن فى البداية ثم تقل تدريجيًا مع الزمن كلما استهلكت المواد المتفاعلة ومن الوجهة النظرية تحتاج سرعة التفاعل

إلى وقت لا نهائى لكى تصل إلى الصفر . وعمليًا فإن السرعة تصبح أقل ما يمكن بعد فترة معينة عندها يصبح من المستحيل قياس سرعة التفاعل .

٤ - **الضغط والحجم :** عند دراسة التفاعلات الغازية نجد أنه من الممكن تثبيت حجم النظام أو ضغطه ، وأبسط طريقة هى تثبيت النظام الغازى فى الوعاء الحاوى له ثم ندرس الزيادة فى الضغط مع الزمن وهى غالبًا ما تكون دالة مباشرة للتغير فى التركيز مع الزمن . وفى التفاعلات التى تتم فى الأنظمة السائلة والصلبة يسهل التحكم فى الضغط .

٥ - **العوامل المساعدة :** يتأثر عدد كبير من التفاعلات بوجود كميات صغيرة جداً من مواد لها القدرة على إسراع أو إبطاء سرعة هذه التفاعلات . وتسمى هذه المواد بالعوامل المساعدة وتعرف التفاعلات التى تتأثر بها بالتفاعلات المحفزة (Gatalyzed Reactions) ويطلق على هذه الظاهرة اسم الحفز Catalysis .

ويعرف العامل الحافز بأنه المادة التى تستعمل أثناء تفاعل كيميائيًا ولكنها تسترد فى نهاية التفاعل دون أن تتأثر كيميائيًا . أى أن العامل المساعد يتدخل فى التفاعل فى أحد مراحله المتوسطة فقط ولكنه يسترد فى النهاية كما كان . وإذا سبب العامل المساعد زيادة فى سرعة التفاعل فإنه يسمى عامل مساعد موجب وإذا سبب نقصًا فى السرعة فيعرف بالعامل المساعد السالب .

٦ - **وسط التفاعل :** يكون للوسط الذى يتم فيه التفاعل فى حالة التفاعلات السائلة تأثيراً كبيراً على السرعة وقد وجد أن تغيير المذيب يمكن أن يغير من سرعة التفاعل السائل إلى عدة أضعافها ومن الأمثلة المشهورة لهذه الحالة تفاعل يوديد الإيثيل مع ثلاثى ميثيل أمين لتكوين ملح أمونيومى رباعى .

وجد أن سرعة التفاعل تزداد إلى 1000 ضعف إذا تغير المذيب من الهيكسان الحلقى إلى النيتروبنزين عند نفس الظروف .

٧ - **السطح :** يطلق اصطلاح التفاعلات المتجانسة على كل التفاعلات التى تتم فى حالة طبيعية واحدة (غازية أو سائلة) وهى عموماً حالة معظم التفاعلات البسيطة التى تتم فى المحاليل - أما التفاعلات التى تتم فقط على سطح الانفصال بين حالتين مختلفتين فتسمى بالتفاعلات غير المتجانسة .

قانون السرعة : (Rate Expression)

تسمى العلاقة الأساسية بين السرعة والتركيز بقانون السرعة أو بالمعادلة الحركية وعموماً لا يمكن التنبؤ بقانون السرعة لأى تفاعل بمجرد معرفة المعادلة الكيمايئية الموزونة فمثلاً بالرغم من أن التفاعل بين الهيدروجين وكل من اليود أو البروم يتبع نفس المعادلات الكيميائية إلا أن قانون السرعة يختلف اختلافاً تاماً فى الحالتين :

$$H_2 + I_2 = 2\,HI \qquad \frac{d\,c_{HI}}{dt} = kc_{H_2} \cdot C_{I_2}$$

$$H_2 + Br_2 = 2\,HBr \qquad \frac{d\,c_{HBr}}{dt} = \frac{k\,c_{H2} \cdot c_{Br2}}{I + k\,C_{HBr} / C_{Br_2}}$$

ويفسر هذا الاختلاف فى معادلة السرعة بالاختلاف فى ميكانيكية كل من التفاعلين - ففى حالة الهيدروجين واليود يتم التفاعل عن طريق صدمات ثنائية بين جزىء واحد من كل منهما أما فى حالة الهيدروجين والبروم فإن التفاعل يتم بصورة معقدة تتضمن أولاً تفكك جزيئات البروم إلى ذرات يتبعها تفاعل بين هذه الذرات وبين الجزيئات كما يلى :

$$Br_2 \rightleftharpoons 2\,Br$$

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H \qquad \text{slow}$$

$$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br \qquad \text{fast}$$

$$H + HBr \longrightarrow H_2 + Br \qquad \text{fast}$$

ويتضح من الأمثلة السابقة أنه لا يمكن التنبؤ بميكانيكية التفاعل اعتماداً على التفاعل الكلى فقط .

الطرق العملية لقياس سرعة التفاعل :

يمكن تعيين سرعة التفاعل بدراسة التركيز كدالة للزمن ويتم هذا عند درجة حرارة ثابتة حيث يحضر مخلوط التفاعل بتركيزات ابتدائية معينة ويوضع فى حمام ذى درجة حرارة ثابتة وتقاس الزيادة فى تركيز المواد الناتجة أو النقص فى تركيز المواد المتفاعلة مع الزمن باستعمال طريقة مناسبة ومن هذه النتائج يمكن استنتاج السلوك الحركى للتفاعل وكذلك قانون السرعة. ويمكن دراسة اعتماد السرعة على درجة الحرارة بإعادة العملية عدة مرات عند درجات حرارة مختلفة.

وهناك طريقتان لتعيين تركيز مادة متفاعلة أو ناتجة وهما الطريقة الكيميائية والطريقة الطبيعية :

الطريقة الكيميائية : وتتضمن التعيين المباشر لتركيز أحد المواد المتفاعلة أو الناتجة باستعمال التحليل الحجمى أو الوزنى وتُفضل الأولى لسرعتها فتؤخذ عينات من التفاعل عند فترات زمنية معينة ثم يوقف التفاعل فى هذه العينات وتحلل لتعيين التركيز . وإيقاف التفاعل أو إبطاء سرعته إلى أدنى حد ممكن فى العينات المأخوذة عامل هام جداً فى دراسة السرعة . ويتم هذا بواسطة عمل تغير مفاجئ مثل خفض درجة الحرارة بتبريد العينة تبريداً سريعًا أو إزالة العامل المساعد أو إضافة مانع لحدوث التفاعل أو انتزاع مادة متفاعلة . فإذا كانت المادة المراد تعيين تركيزها قاعدية يمكن معايرتها بواسطة حامض قياسى وإذا كانت - المادة - كلوريد متأين يمكن معايرتها بمحلول نترات فضة قياسى وهكذا.

ومن مزايا الطريقة الكيميائية للتحليل أنها تعطى القيمة المطلقة للتركيز ولكنها ليست أحسن الطرق للحصول على نتائج دقيقة لأنها تخلط بمخلوط التفاعل وكذلك لأنها تستغرق وقتًا معينًا فى عملية إيقاف التفاعل فى العينة .

الطريقة الطبيعية : وتعتبر هذه الطرق كلما أمكن تطبيقها أكثر ملائمة من الطريقة الكيميائية لأنها تتجنب عيوب الطريقة الكيميائية . وفى الطريقة الطبيعية يدرس التفاعل باستعمال خاصية طبيعية معينة تتغير مع الزمن ويمكن بواسطتها حساب درجة التركيز .

فمثلاً فى التفاعلات الغازية المصحوبة بتغير فى الحجم فإن أنسب خاصية يمكن دراستها هى التغير فى الضغط عند ثبوت الحجم أو التغير فى الحجم عند ثبوت الضغط وتستعمل الطريقة الأخيرة أحيانًا فى بعض الأنظمة السائلة المصحوبة بزيادة فى الحجم . وأيضًا إذا كانت المواد المتفاعلة أو الناتجة لها القدرة على أن تدير مستوى الضوء المستقطب أى إذا كانت المواد نشطة ضوئيًا فإن التغير فى التركيز مع الزمن يمكن أن يدرس بقياس مدى التغير فى درجة النشاط الضوئى للمخلوط المتفاعل ومن الطرق الطبيعية الأخرى التى يمكن استعمالها التوصيل الكهربائى ، معامل الانكسار ، التصاعد الغازى ، التحليل الطبقى ، التحليل اللونى ، اللزوجة ، التشتت الضوئى ، الرسم القطبى ، الحساسية المغناطيسية ، الطيف الكتلى ، ثابت العزل .

وتمتاز الطريقة الطبيعية للتحليل بأنها سريعة بحيث يمكن بواسطتها تسجيل عدة قراءات عملية فى وقت محدود . وتؤخذ هذه القياسة عادة فى نفس الوعاء الحاوى للتفاعل بدون أخذ عينات وهكذا يمكن تجنب الخطأ فى قياس هذه العينات .

ومن عيوب هذه الطريقة أنها لا تعطى قيمًا مباشرة للتركيز المطلق كما أن الأخطاء الناتجة من التفاعلات الجانبية المصاحبة للتفاعل الأساسى تظهر بوضوح فى هذه الطريقة.

رتبة وجزيئية التفاعلات : Order and Molecularity of Reactions

١ - **رتبة التفاعل :** يعبر عن التغير فى سرعة التفاعل مع التغير فى تركيز المواد المتفاعلة بواسطة قانون فعل الكتلة . وينص هذا القانون على أنه « تتناسب سرعة التفاعل فى أى لحظة مع تركيز المواد المتفاعلة مرفوعًا إلى أس يساوى عدد جزيئات كل مادة داخلة فى التفاعل فمثلاً بالنسبة للتفاعل :

$$A \longrightarrow Products \text{ .... (a)}$$

تتناسب سرعة التفاعل مع C_A ، وبالنسبة للتفاعلات :

$$2A \longrightarrow Products \text{ .... (b)}$$

$$A + B \longrightarrow Products \text{ .... (c)}$$

تتناسب سرعة التفاعل مع C_A^2 , $C_A \cdot C_B$ على التوالى .

وكذلك بالنسبة للتفاعلات :

$$A + 2B \longrightarrow Products \text{ .... (d)}$$

$$2A + B \longrightarrow Products \text{ .... (e)}$$

تتناسب السرعة مع $C_B^2 \cdot C_A$, $C_B \cdot C_A^2$ على التوالى .

ويتضح مما سبق أن السرعة تختلف باختلاف نوع التفاعل وعدد الجزيئات الداخلية فيه عند ثبوت درجة الحرارة . وللتمييز بين هذه التفاعلات يستعمل الاصطلاح المعروف برتبة التفاعل وتعرف رتبة التفاعل الكيميائى أنها « مجموع الأسس التى ترفع إليها تركيزات المواد المتفاعلة فى معادلة السرعة » أو « عدد الجزيئات أو الذرات التى تعتمد على تركيزها سرعة التفاعل » . فإذا كانت معادلة السرعة كالآتى :

$$- \frac{dc}{dt} = K C_1^{n_1} \; C_2^{n_2} \; C_3^{n_3}$$

حيث k هى ثابت فإن رتبة التفاعل بالنسبة للمكونات المنفردة هى :

n_1 , n_2 , n_3 إلـخ ورتبة التفاعل الكلية هى :

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots\ldots\ldots$$

وعلى هذا فإن التفاعل (a) يسمى تفاعلاً من الرتبة الأولى والتفاعلات (b) و(c) من الرتبة الثنائية والتفاعلات (d) و (e) من الرتبة الثالثة .

٢ - **جزيئية التفاعل :** تعرف جزيئية التفاعل بأنها « عدد الجزيئات الداخلة فى الخطوة المؤدية للتفاعل » . ويلاحظ فى الأمثلة من (a) إلى (e) أن رتبة التفاعل تتشابه مع جزيئية التفاعل – فالتفاعل الأول عبارة عن تفاعل من الرتبة الأولى وأحادى الجزيئية والتفاعلان الثانى والثالث عبارة عن تفاعلين من الرتبة الثانية وثنائي الجزيئية – أما التفاعلات الخامس والسادس فهى تفاعلات من الرتبة الثالثة وثلاثية الجزيئية . وبالرغم من أن هذا التشابه يلاحظ فى التفاعلات الكثيرة إلا أنه ليس قاعدة عامة . فمثلاً بالنسبة للتفاعلات الآتية :

$$CH_3\,CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

$$3\,KClO \longrightarrow KClO_3 + 2\,KCl$$

نتوقع أن يكون التفاعل الأول من الرتبة الأولى والثانى من الرتبة الثالثة . ولكن حقيقة وجد أن التفاعلين هما من الرتبة الثانية . وبما أن رتبة التفاعل يمكن أن تختلف عن جزيئيته فإنه يجب التمييز بينهما وعلى هذا فإن التفاعلات تسمى أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية .... إلخ . إذا كانت عدد الجزيئات الداخلة فى التفاعل هى جزىء واحد أو اثنين ... إلخ على التوالى . أما رتبة التفاعل فتطلق على العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة .

أمثـــلة :

١ - تحلل الفوسجين :

$$COCl_2 = CO + Cl_2$$

ويعبر عن السرعة بالمعادلة :

$$Rate = \frac{dx}{dt} = -k\, C_{COCl_2}$$

تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز الفوسجين مرفوع إلى أس واحد ولهذا فهو تفاعل من الرتبة الأولى وكذلك أحادى الجزيئية لأنه يتضمن جزىء واحد فقط .

٢ - التحليل الحرارى لأندريد الخليك :

$$(CH_3CO_2)_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_2 = C = O$$

ومعادلة السرعة هى :

$$Rate = -k\, C_{(CH_3CO_2)_2O}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الأولى وأحادى الجزيئية .

٣ - تحلل خامس أكسيد النيتروجين :

$$N_2O_5 \longrightarrow 1/2\; O_2 + NO_2$$

$$Rate = -k\, C_{N_2O_5}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الأولى وأحادى الجزيئية .

٤ - التميؤ القاعدى لأى استركخلات الإيثيل مثلاً :

$$CH_3CO_2C_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3CO_2Na + C_2H_5OH$$

$$Rate = -k\, C_{aster} \cdot C_{NaOH}$$

وهذا التفاعل من الرتبة الثانية وثنائى الجزيئية .

٥ - التفاعل بين اليود والأيدروجين :

$$H_2 + I_2 = 2\,HI$$

$$Rate = -k\,C_{H_2} \cdot C_{I_2}$$

وهذا التفاعل من الدرجة الثانية وثنائى الجزيئية .

٦ - تحلل فوق أكسيد النتروجين :

$$2\,NO_2 \quad = \quad 2\,No + O_2$$

$$Rate \quad = -k\,C^{2}_{NO_2}$$

والتفاعل من الرتبة الثانية وثنائى الجزيئية .

٧ - أكسدة أكسيد النيتريك : (عكس التفاعل السابق)

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

$$Rate = -k\,C^{2}_{NO_2} \cdot C_{O_2}$$

والتفاعل من الرتبة الثالثة وثلاثى الجزيئية .

٨ - التفاعل بين أكسيد النيتريك والبروم :

$$2\,NO + Br_2 \longrightarrow 2\,NOBr$$

$$Rate = -k\,C^{2}_{NO} \cdot C_{Br}$$

والتفاعل من الرتبة الثالثة وثلاثى الجزيئية .

٩ - **وكما ذكر من قبل** فإنه لا يشترط أن تتساوى رتبة التفاعل والجزيئية . ومن أمثلة ذلك تفاعل كلوريد البنزويل مع الميثانول :

$$(C_6H_5)_3\,CCI + CH_3\,OH = (C_6H_5)_3\,COCH_3 + HCI$$

وجد أن التفاعل من الرتبة الثالثة (رتبة ثانية بالنسبة لكلوريد البنزويل ورتبة أولى بالنسبة للميثانول) ومعادلة السرعة كالآتى :

$$Rate = -k\, C_{(C_6H_5)_3 \cdot CCl} \cdot C^2_{CH_3OH}$$

١٠- تحلل هيبوكلوريت البوتاسيوم :

$$3\, KClO \longrightarrow KClO_3 + 2\, KCl$$

والتفاعل من الرتبة الثانية وثلاثى الجزيئية .

$$Rate = -k\, C^2_{KClO}$$

١١- تحلل غاز الأمونيا فى وجود عامل مساعد (موليبدنيوم ساخن) :

$$2\, NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\, H_2$$

التفاعل ثنائي الجزيئية ولكنه من الرتبة صفر وهذا سيوضح بالتفصيل فيما بعد .

$$Rate = -k\, C^2_{NH_3} = -k$$

١٢- تنطبق الحالة السابقة على التفاعل :

$$2\, HI = H_2 + I_2$$

الذى يتم على سطح الذهب كعامل مساعد .

١٣- يمكن أن تكون رتبة التفاعل كسراً مثل التحلل الحرارى للإسيتالدهيد فى الحالة الغازية عند درجة ٤٥٠ ° م تحت ظروف معينة :

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

تفاعل أحادى الجزيئية ولكنه ليس من الرتبة صفر ووجد أن رتبة تساوى ٣ / ٢ :

$$Rate = -k\, C^{3/2}_{CH_3}\ OHO$$

١٤- التفاعل بين الهيدروجين والديوتيريوم (الهيدروجين الثقيل) :

$$H_2 + D_2 = 2\, HD$$

الذى يتم بميكانيكية الهيدروجين الذرى وتساوى الرتبة ٣ / ٢ :

$$Rate = - k\, C_{H_2}^{1/2}\ C_{D_2}$$

أى أن التفاعل الكيميائى يكون كالآتى :

$$H + D_2 \longrightarrow HD + D$$

تفاعلات الرتبة صفر Zero - Order Reactions :

هى التفاعلات التى لا تعتمد فيها السرعة على تركيز المواد المتفاعلة ومن أمثلتها تحلل يوديد الهيدروجين والأمونيا على سطح كل من الذهب والموليبدنيوم على التوالى .

$$2\,HI \xrightarrow{Au} H_2 + I_2$$

$$2\,NH_3 \xrightarrow{Mo} N_2 + 3\,H_2$$

وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فإن سطح المعدن المستعمل كعامل مساعد والذى يحدث عليه التفاعل يتغطى تماماً بالجزيئات المتفاعلة. وعلى هذا فإن الزيادة فى ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له أى تأثير على كمية المادة المتفاعلة على السطح أى أن تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر على السرعة ويصبح التفاعل من الرتبة صفر . وبالنسبة لمادة متفاعلة A مثلاً تكون معادلة التفاعل :

$$-\frac{d\,c_A}{d\,t} = k\ C = k \quad .... \quad (1)$$

حيث k هى ثابت السرعة للتفاعل ويجب ملاحظة أن سرعة التفاعل تظل ثابتة مع الزمن .

وأيضاً إذا كان تركيز المادة المتفاعلة كبيراً جداً لدرجة أن سير التفاعل لا يؤثر على تركيزها أى يستهلك منها كمية صغيرة جداً فإن التفاعل يكون من الرتبة صفر ففى هذه الحالة يمكن اعتبار أن تركيز المادة المتفاعلة يظل ثابتاً بينما يزداد تركيز المادة الناتجة ويعبر عن سرعة تكون الناتج بمعادلة السرعة الآتية :

$$\frac{dx}{dt} = k \quad .... \quad (2)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة (2) نجد أن :

$$X = kt + \Theta \quad .... \quad (3)$$

حيث Θ هي ثابت التكامل وبإجراء التكامل لنفس المعادلة بين الحدود .

x = صفر عند زمن t = صفر ، x = . . عند زمن مقداره t نحصل على :

$$X = kt \quad .... \quad (4)$$

أى أنه فى تفاعلات الرتبة صفر يزداد تركيز الناتج مع الزمن ويجب ملاحظة أن وحدات ثابت السرعة k بالنسبة للتفاعلات من الرتبة صفر هى تركيز / زمن أى تساوى جزيجرام / لتر ثانية .

ومن أمثلة هذه التفاعلات تحلل أكسيد النيتروز على سطح البلاتين الساخن :

$$2N_2O \xrightarrow{pt} 2N_2 + O_2$$

وكذلك الاتحاد الكيميائى الضوئى بين الهيدروجين والكلور فى وسط مائى .

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

وهى تفاعل ثنائى الجزيئية ولكنه من رتبة الصفر لأن الماء يكون مشبعًا بالغازات المتفاعلة .

تفاعلات الرتبة الأولى First - Order Reactions :

وهى التفاعلات التى تعتمد فيها السرعة على تركيز مادة متفاعلة واحدة فقط ويمثل التفاعل بالمعادلة العامة التالية :

$$A \longrightarrow Products$$

حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز المادة A مرفوعًا إلى أس واحد وتكتب المعادلة الرياضية التى تمثل معدل اختفاء المادة A مع الزمن كالآتى :

$$- \frac{d c_A}{dt} = k c_A \quad .... \quad (9)$$

حيث ثابت السرعة للتفاعل من الرتبة الأولى وهو يساوى سرعة التفاعل عندما يكون التركيز مساويًا للوحدة وحيث إن قيم كل من $\frac{d c_A}{dt}$ ، c_A لها وحدات تركيز / زمن ، تركيز على التوالى فإن $k - (dc_A / dt) / c_A$ فإن تكون وحداتها عبارة عن مقلوب الزمن . أى (زمن)$^{-1}$. وعلى هذا فإنه بالنسبة لتفاعلات الرتبة الأولى تكون k ثابت مميز للتفاعل ولا تعتمد على وحدات التركيز المستعملة .

وللحصول على تعبير يربط العلاقة بين تركيز المادة المتفاعلة والزمن يجب إجراء التكامل للمعادلة (9) والذى يتم بضرب الطرفين فى dt / c_A .

$$\int \frac{d c_A}{c_A} = - k \int d t \quad .... \quad (10)$$

وتسمى هذه العملية بفصل المتغيرات لأن كلاً من طرفى المعادلة (10) يحتوى على دوال لمتغير واحد وبإجراء التكامل :

$$\ln c_A = - k t + \Theta \quad .... \quad (11)$$

حيث Θ هى ثابت التكامل وباستعمال اللوغاريتمات للأساس (١٠) نحصل على :

$$\log c_A = - \frac{k t}{2.303} + \frac{\Theta}{2.303} \quad .... \quad (12)$$

وتعطى المعادلة (12) تركيز المادة عند زمن معين t ويمكن استبعاد ثابت التكامل إذا أجرينا التكامل بين الحدود c_{A_1} عند زمن t_1 ، c_{A_2} عند زمن t_2 أى أن تركيز A عند t_1 يكون c_{A_1} وعند t_2 يكون c_{A_2} ويعطى هذا التكامل المعادلة الآتية :

$$\Big[\ln c_A \Big]_{c_{A_1}}^{c_{A_2}} = - k \Big[t \Big]_{t_1}^{t_2}$$

$$\ln c_{A_2} - \ln c_{A_1} = k(t_2 - t_1)$$

$$\ln \frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = k(t_2 - t_1) \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (13)$$

ويمكن تمثيل التركيز c_{A_1} عند زمن t_1 بالتركيز الابتدائى c_{A_0} عند زمن t = صفر وكذلك التركيز c_{A_2} بالقيمة C_A المتبقية عند زمن $t_2 = t$ ، وتصبح المعادلة (13) كالآتى :

$$\ln \frac{c_{A_O}}{c_A} = kt \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (14 - a)$$

$$\log \frac{c_{A_O}}{c_A} = \frac{k}{2.303} t \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (14)$$

$$\log \frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = \frac{k}{2.303} t$$

$$\log C_A = - \frac{k}{2.303} + \log C_{A_O} \quad \dots\dots\dots \quad (14 - b)$$

ويمكن التعبير عن قانون السرعة بطريقة أخرى كالآتى :

إذا كانت a هى التركيز الابتدائى للمادة A ، X تركيز المادة المستهلكة عند زمن t فإن (a - x) تمثل تركيز المادة A عند زمن t وبالتعويض فى المعادلة (9) نحصل على :

$$- \frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (15)$$

$$- \frac{da}{dt} - \left(- \frac{dx}{dt}\right) = \frac{dx}{dt} \quad \dots\dots\dots \quad (16)$$

وذلك لأن $\frac{da}{dt}$ تساوى صفراً حيث إن a ثابت ومن المعادلات (15)، (16) .

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (17)$$

وفى المعادلة (17) يلاحظ أن $\frac{dx}{dt}$ كمية موجبة لأن X تزداد مع الزمن .

ويفصل المتغيرات ثم إجراء التكامل للمعادلة (17) بين الحدود X = O عند زمن t = O ، X = X عند زمن t .

$$\int_{o}^{x} \frac{dx}{a-x} = -k \int_{o}^{t} dt$$

$$\Big[-\text{in}\ (a-x) \Big]_{o}^{t} = \Big[kt \Big]_{o}^{t}$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \ldots\ldots\ldots \qquad (18-a)$$

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303}\ t \quad \ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

$$\log \frac{a-x}{a} = -\frac{k}{2.303}\ t$$

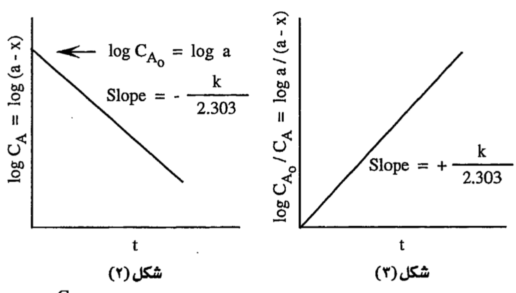
$$\log (a-x) = \frac{-k}{2.303}\ t + \log a \quad \ldots\ldots\ldots \quad (18-b)$$

والمعادلات (a - 18) , (18) , (b - 18) تمثل كل منها المعادلة الحركية للتفاعل من الرتبـة الأولى ويلاحظ أن المعـادلات (a - 18) , (b - 18) مطابقـة تمامًـا للمعادلات (b - 14) , (a - 14) على التوالى حيث إن $a = c_{A_0}$, $(a - x) = c_A$.

ويتضح من المعادلات (b - 14) , (a - 18) أن العلاقة البيانيـة بين $\log c_A$ أو $\log (a - x)$ والزمن تعطى خطًا مستقيمًا له ميل سالب يساوى $-\frac{k}{2.303}$ أى أن k يمكن الحصول عليها من المعادلة :

$$k = -2.303 \times \text{Slope} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

ويعطى تقاطع هذا الخط مع المحور العادى (عند t = صفر) التركيز الأولى للمادة A أى C_{A_0} أو a كما هو مبين فى الشكل رقم (2) أى أنه للتعيين إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى أم لا ترسم العلاقة بين $\log C_A$ والزمن فإذا نتج خط مستقيم يمكن أن يكون التفاعل من الرتبة الأولى .



شكل (٢)　　　　　　شكل (٣)

ويستنتج من المعادلات (14) ، (18) أن رسم العلاقة بين $\log \frac{C_{A_o}}{A_C}$ أو $\log \frac{a}{(a-x)}$ مع الزمن يعطى خطًا مستقيمًا له ميل موجب يمر بنقطة الأصل . ويساوى هذا الميل k / 2.303 كما يتضح فى الشكل رقم (٣) .

فترة نصف العمر Half Life Period :

تعرف فترة نصف العمر لأى تفاعل بأنها « الزمن اللازم لكى ينخفض تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأولية » أو « الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل » أى عندما تصبح x = a/2 وبالتالى عندما تصبح القيمة المتبقية (a - x) تساوى a/2 .

وبالتعويض عن x بالقيمة a/2 وعن t بالقيمة $t_{1/2}$ فى المعادلة (18) نحصل على :

$$t_{1/2} = \frac{I}{k} \ In \ \frac{a}{a - a/2}$$

$$= \frac{I}{k} In\ 2 \quad \frac{2.303}{k} \quad \log 2$$

$$= \frac{2.303}{k} \ x \quad 0.3010$$

$$t_{1/2} = 0.693/ k \quad .... \quad (20)$$

ومن الواضح أن هذا التعبير لا يحتوى على a أى أن فترة نصف العمر لأى تفاعل من الدرجة الأولى لا تعتمد على التركيز الأولى وبتعبير آخر فإن التفاعل من الدرجة الأولى يستغرق نفس الزمن لإتمام نصف التفاعل مهما كانت قيمة التركيز الأولى كبيرة أو صغيرة .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الأولى :

(أ) تفاعلات غازية من الرتبة الأولى : ومن أمثلتها التحلل الحرارى لأكسيد النيتريك وخامس أكسيد النتروجين والأثيرات الأليفاتية ومركبات الآزو والأمينات وبروميد الإيثيل وفيما يلى شرح لبعض هذه التفاعلات .

١ - **التحلل الحرارى للأزوأيزوبروبان** Azoisopropane :

يتحلل هذا المركب إلى الهكسان والنتروجين طبقًا للمعادلة :

$$(CH_3)_2\,CHN = NCH\,(CH_3)_2 \longrightarrow N_2 + C_6H_{14}$$

بين درجات الحرارة ٢٥٠ ، ٢٩٠° م وتدرس سرعة التفاعل بقياسات الضغط والمعلومات الضرورية هنا هى الضغط الأولى للمادة المتفاعلة والضغط الكلى للنظام عند مراحل التحلل المختلفة ويمكن حساب ثابت السرعة كالآتى : نفرض أن Pi هى الضغط الأولى للمادة المتفاعلة ، P هى الضغط الكلى ، P_A هى ضغط المادة المتفاعلة ، x هى النقص فى ضغط المادة المتفاعلة وكلها عند زمن t . وعلى هذا فإن عند كل مرحلة من التفاعل :

$$P_A = P_i - x \;,\; P_{N_2} = P_{C_6H_{14}} = x$$

ويكون الضغط الكلى للنظام :

$$P = P_A + P_{N_2} + P_{C_6H_{14}}$$

$$= (P_i - x) + x + x$$

$$= P_i + x$$

ومن هذه المعادلة نجد أن :

$$x = P - P_i$$

وبالتعويض بهذه القيمة عن x نحصل على :

$$P_A = P_i - x$$
$$= P_i - (P - P_i)$$
$$= 2P_i - P$$

وحيث إن a فى المعادلة (a - 18) تتناسب مع P_i ، كذلك (a - x) تتناسب مع P_A يكون التعبير عن السرعة كالآتى :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{P_A}$$
$$= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{2P_i - P}$$

٢ - تحلل خامس أكسيد النتروجين :

$$N_2O_5 (g) = N_2O_4 (g) + 1/2\, O_2 (g)$$

الضغط الجزئى لخامس أكسيد النتروجين المتحلل (x) = ضعف الضغط الجزئى للأكسجين المتكون عند أى وقت معين ومع ملاحظة التعقيد الناتج من تحلل رابع أكسيد النتروجين المتكون :

$$N_2O_4 \longrightarrow 2\, NO_2$$

يمكن حساب الضغط الجزئى للأكسجين من الضغط الكلى للنظام أثناء سير التفاعل . وبتطبيق المعادلة (18) يتضح أن ثابت السرعة لا تتغير قيمته تقريباً فى الأزمنة المختلفة وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى .

(ب) تفاعلات الرتبة الأولى فى المحاليل :

هذه التفاعلات مثل تحلل خامس أكسيد النتروجين في وجود رابع كلوريد الكربون كمذيب وتحلل حامض المالونيك وثلاثى كلورو الخليك فى المحاليل المائية وكذلك تفكك أملاح الديازونيوم فى الماء وفيما يلى سنورد شرحًا لبعض هذه التفاعلات .

١ - تحلل البنزين ديازونيوم كلوريد فى الماء :

Benzene Diazonium Chloride

وهذا المركب $C_6 H_5 N = NCl$ يوجد فقط فى المحاليل المائية ويتحلل بالتسخين معطيًا غاز النتروجين . ويؤخذ حجم النتروجين المتكون كمقياس للنقص فى تركيز المركب . يسخن محلول من هذا الملح بسرعة إلى الدرجة المطلوبة ثم يسمح للتفاعل أن يتم فى حمام ذى درجة حرارة ثابتة . ويدرس التفاعل بقياس حجم النتروجين الناتج (V) بعد فترات زمنية مختلفة ولاستكمال النتائج المطلوبة بحسب التركيز الأولى (معبراً عنه بالسنتيمتر المكعب من غاز النتروجين ويرمز إليه بالرمز (Vo) من كمية المادة الأصلية . ويحسب ثابت السرعة كالآتى :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \log \frac{Vo}{Vo-V}$$

ويحسب ثابت السرعة من ميل الخط المستقيم من رسم $\log (Vo - V)$ مع الزمن وعند درجة حرارة ٥٠° م وكمية من المادة المتفاعلة تكافئ ٥٨,٣ سنتيمتر مكعب من النتروجين تكون القيمة كالآتى :

$$k = -2.303 \times (\text{Slope})$$

$$= -2.303 \ (-0.0303)$$

$$= 0.0709 \ \text{min}^{-1}$$

٢ - تحلل خامس أكسيد النتروجين فى رابع كلوريد الكربون كمذيب:

$$N_2O_5 = 2\,NO_2 + 1/2\,O_2 \qquad (9)$$

ويذوب كل من خامس أكسيد النتروجين وفوق أكسيد النتروجين فى رابع كلوريد الكربون ويستقرأ فى المحلول بينما يتصاعد غاز الأكسجين الذى لا يذوب فى هذا الوسط . ويقاس حجم الأكسجين المتكون عند فترات زمنية مختلفة ويؤخذ كمقياس لسير التفاعل .

وإذا سمح للتفاعل أن يستمر حتى يتوقف تصاعد الأكسجين أى حتى يتم التفاعل فإن الحجم الكلى V_{oo} لغاز الأكسجين عند نهاية التفاعل يتناسب مع عدد جزئيجرامات خامس أكسيد النتروجين الموجود . أى أن V_{oo} تكافئ a فى المعادلة (18 - a) وبالمثل فإن حجم الأكسجين V_t والمقاس عند أى زمن t يتناسب مع عدد جزئيجرامات الأكسجين المتكون أى يكافئ x . وتبعًا لهذا فإن تركيز خامس أكسيد النتروجين المتبقى بعد زمن t أى (a - x) يكافئ ($V_{oo} - V_t$) .

وبالتعويض بهذه القيم يمكن حساب ثابت السرعة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a - x)} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{oo}}{V_{oo} - V_t}$$

التفاعلات ذات الرتبة الثانية Second - Order Feactions :

هى تفاعلات تعتمد فيها السرعة على تركيزين ويوجد نوعان من هذه التفاعلات :

١ - النوع الأول : ويمثل بالمعادلة العامة :

$$A + B \longrightarrow \text{Products}$$

حيث تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز كل من المواد المتفاعلة مرفوعًا إلى أمر واحد أى أن :

$$Rate \quad \alpha \quad C_A C_B$$

٢ - *النوع الثانى :* ويمثل بالمعادلة العامة :

$$2A \longrightarrow Products$$

حيث تتناسب السرعة مع مربع تركيز المادة A ، أى أن :

$$Rate \quad \alpha \quad C_A^2$$

وفيما يلى سنعبر عن سرعة التفاعل فى كل من الحالتين بمعلومية تركيز المواد المتفاعلة فى زمن معين .

النوع الأول :

$$A + B \longrightarrow Products$$

وتمثل سرعة التفاعل كما يلى :

$$-\frac{d C_A}{d t} = -\frac{d C_B}{d t} = \frac{d x}{d t}$$

حيث dx / dt هى سرعة التفاعل بالنسبة لاختفاء أى من A أو B وعلى هذا فأنه بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية تكون السرعة :

$$\frac{d x}{d t} = k\ (a - x)(b - x) \quad .... \quad (21)$$

حيث a ، b فى التركيزات الأولية للمواد A ، B على التوالى ، x هى تركيز A أو B المتفاعلة فى زمن t ، k هى ثابت السرعة للتفاعل . ويمكن كتابة المعادلة (٢١) فى الصورة الآتية :

$$\frac{d x}{(a - x)(b - x)} = k\, d t \quad .... \quad (22)$$

ولتسهيل عملية التكامل لهذه المعادلة نعبر عن الحاصل $\frac{I}{(a - x)} \times \frac{I}{(b - x)}$ بمجموع الحدين الآتيين :

$$\frac{I}{(a-x)(b-x)} = \frac{m}{(a-x)} + \frac{n}{(b-x)}$$

$$= \frac{(b-x)\,m + (a-x)\,n}{(a-x)(b-x)}$$

$$(b-x)\,m + (a-x)\,n = 1$$

$$\therefore\ m\,b - mx + na - nx = 1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (23)$$

ويوضح معامل x = صفر

$$-m - n = 0$$

$$m = -n \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (24)$$

ويوضح معامل x = صفر فى المعادلة (23)

$$mb + na = 1$$

ومن المعادلات (24) ، (25) ينتج أن :

$$-nb + na = 1$$

$$n\,(a-b) = 1$$

$$n = \frac{I}{(a-b)}$$

$$m = -n = \frac{I}{(b-a)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (26)$$

وبالتعويض فى المعادلة (22) :

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = dx\left(\frac{m}{a-x} + \frac{n}{b-x}\right) = kdt \ \ldots \ (27)$$

وبالتعويض من (26) فى (27)

$$\left[\frac{I}{(b-a)(a-x)} + \frac{I}{(a-b)(b-x)}\right] dx = kdt$$

$$\left[\frac{I}{(b-a)(a-x)} - \frac{I}{(a-b)(b-x)} \right] dx = kdt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{I}{(b-x)} \right] dx = kdt \;....\; (28)$$

وبإجراء التكامل للمعادلة (28) بين الحدود x = صفر عند t = صفر ، x = x عند t = t .

$$\int_{o}^{x} \frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} + \frac{I}{(b-x)} \right] dx = \int_{o}^{t} k\,d\,t$$

$$\frac{I}{(b-a)} \left[\frac{I}{(a-x)} - In\,(a-x) + In\,(b-x) \right]_{o}^{t} = k \left[t \right]_{o}^{t}$$

$$\frac{I}{(b-a)} \; In \left[\frac{(b-x)}{(a-x)} \right]_{o}^{x} = kt$$

$$\frac{I}{(b-a)} \; In \left[\frac{(b-x)}{(a-x)} - In \frac{b}{a} \right] = kt$$

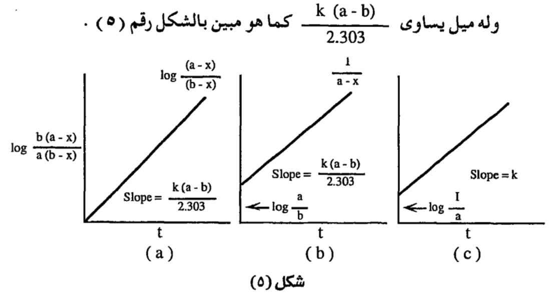
$$\frac{I}{(b-a)} \; In \frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)} = kt$$

$$\frac{I}{(a-b)} \; In \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} = kt$$

$$\frac{I}{(a-b)} \log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)} = \frac{k}{2.303} \; t \;......\; (29)$$

وهذه هى المعادلة الحركية لتفاعل من الرتبة الثانية يتضمن مادتين مختلفتين ويتضح منها أن رسم العلاقة بين $\log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}$ والزمن يعطى خطًا مستقيمًا مارًا بنقطة الأصل .

وله ميل يساوى $\frac{k\,(a-b)}{2.303}$ كما هو مبين بالشكل رقم (٥) .



شكل (٥)

النوع الثانى :

عندما تكون المادتان A ، B موجودتين بنفس التركيز الأول أى a = b أو عندما تكون A ، B هما نفس المادة كما فى المعادلة العامة .

$$2\,A \longrightarrow \text{Products}$$

ويكون التعبير عن السرعة كالآتى :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (30)$$

وبفصل المتغيرات وإجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

$$\int_o^x \frac{(b-x)}{(a-x)}\ 2 = k \int_o^t dt$$

$$\left[\frac{I}{(a-x)} \right]_o^x = kt$$

$$\frac{I}{(a-x)} - \frac{I}{a} = kt \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (31)$$

ويرسم $\frac{I}{(a-x)}$ مع الزمن تعطى خطًا مستقيمًا له ميل يساوى k وتقاطع يساوى $\frac{I}{a}$ كما هو مبين فى شكل : (5 - c) .

وحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثانية :

يتضح من المعادلة رقم (31) أن وحدات k هى :

$$\text{ثابت السرعة } (k) = \frac{١}{\text{الزمن } x \text{ التركيز}}$$

وبالتعبير عن التركيز بالجزئيجرام فى اللتر والزمن بالثانية فإن :

$$k = 1 \ \text{mole}^{-1} \ \text{sec.}^{-1}$$

أى أن القيمة العددية لثابت السرعة فى تفاعل من الرتبة الثانية تختلف عن الرتبة الأولى فى أنها تعتمد على التركيز .

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثانية :

لا يمكن تعيين فترة نصف العمر عندما تختلف تركيزات المواد A ، B لأن كل منهما لها قيمة مختلفة من فترة نصف العمر ولكن يمكن تعيينها إذا كانت التركيزات متساوية أو إذا كانت المادتان المتفاعلتان من نفس النوع وبالتعويض عن (x) بالقيمة $\frac{a}{2}$ يمكن الحصول على فترة نصف العمر .

$$t_{1/2} = \frac{I}{k} \left(\frac{1}{a - \frac{a}{2}} - \frac{I}{a} \right)$$

$$= \frac{I}{k} \left(\frac{2}{a} - \frac{I}{k} \right) = \frac{I}{k\,a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (32)$$

أى أنه فى تفاعلات الرتبة الثانية تتناسب فترة نصف العمر تناسبًا عكسيًا مع التركيز الأول .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثانية :

(أ) تفاعلات غازية من الرتبة الثانية : ومن أمثلتها التحلل الحرارى لكل من يوديد الهيدروجين وثانى أكسيد النتروجين ، الأوزون ، أول أكسيد الكلور ، كلوريد النيتروزيل ، الفورمالدهيد والأسيتالدهيد وكذلك اتحاد الهيدروجين واليود .

فمثلاً فى حالة تحلل الأسيتالدهيد :

$$2\,CH_3\,CHO \longrightarrow 2\,CH_4 + 2\,CO$$

حيث إنه فى هذا التفاعل يزداد الضغط عند ثبوت الحجم يمكن دراسة سرعة التفاعل بقياس الزيادة فى الضغط بمانومتر متصل بالوعاء الذى يحتوى التفاعل ويمكن حساب ثابت السرعة كالآتى :

نفرض أن P_i هى الضغط الأولى للأسيتالدهيد ، x هى النقص فى ضغطه بعد الزمن t أى أن ضغط الأسيتالدهيد عند زمن t يساوى $(p_i - x)$ وعندما ينقص ضغط الأسيتالدهيد بالقيمة x فإن ضغط كل من الميثان وأول أكسيد الكربون يزداد بالقيمة x . ويعبر عن الضغط الكلى للنظام كالآتى :

$$P = P_{CH_3CHO} + P_{CH_4} + P_{CO}$$

$$= (P_i - x) + x + x \quad = P_i \ + x$$

$$\therefore\ x = P - P_i \qquad P_i - x = a - x \qquad \therefore\ P_i \ = a$$

وبالتعويض فى (31) نحصل على :

$$\frac{I}{P_i - x} - \frac{I}{P_i} = kt$$

ومنها نحصل على قيمة k .

(ب) تفاعلات من الرتبة الثانية فى المحاليل : ومن أمثلتها التميؤ القاعدى للإسترات وتفاعل هاليدات الأكيل مع الأمينات واتحاد أيونات الأمونيوم والسيانات لتكوين اليوريا وكذلك أسترة الأحماض العضوية فمثلاً فى حالة تميؤ خلات الإيثيل بواسطة أيونات الأيدروكسيد .

$$CH_3CH_2COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2COO^- + C_2H_5OH$$

ويحضر مخلوط التفاعل بخلط محاليل مائية معلومة التركيز من خلات الإيثيل وأيدروكسيد الباريوم لكى تعطى تركيزات أولية تساوى a من الإستر ، b من القاعدة – وتقاس سرعة التفاعل بأخذ عينات من المخلوط وتخفيفها بواسطة الماء البارد لإيقاف التفاعل ثم معايرتها بحامض قياسى ويتضح من المعادلة الكيميائية أن النقص فى تركيز الأيدروكسيد يمثل الكمية المتفاعلة x وبذلك يمكن تعيين كل من (a - x) ، (b - x) . وبالتعويض فى المعادلة (39) يمكن حساب قيمة k .

تفاعلات الرتبة الثالثة :

تعتمد سرعة التفاعل فى هذه الحالة على ثلاثة تركيزات ويمثل التفاعل بالمعادلة العامة التالية :

$$A + B\ C \longrightarrow \text{Products}$$

ويوجد ثلاث حالات :

١ – عندما تكون المواد الثلاثة المتفاعلة فى تركيزات أولية مختلفة c , b , a .

وإذا كانت الكمية المتفاعلة من كل منها هى x عند زمن t فإن معادلة السرعة تكون :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x) \quad .... \quad (33)$$

والصورة التكاملية لهذه المعادلة معقدة وتعطى فى النهاية النتيجة التالية :

$$\frac{I}{(A-b)(b-c)(c-a)} \ In \left(\frac{a-x}{a}\right)^{(a-c)} \left(\frac{b-x}{b}\right)^{(a-a)} \left(\frac{c-x}{c}\right)^{(a-b)} = kt$$

وفى الحالة البسيطة عندما يتساوى تركيزان من الثلاثة مثلاً a تساوى b فإن المعادلة تصبح :

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a-x)^2\ (c-x) \quad .... \quad (34)$$

وتعطى بعد التكامل النتيجة التالية :

$$\frac{I}{(c-a)^2}\left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \text{In}\ \frac{c(a-x)}{a(c-x)}\right] = kt \ ..... \ (35)$$

٢ - عندما يتشابه جزيئيان من الثلاثة كما فى المعادلة :

$$2A + B \longrightarrow \text{Products}$$

وتكون التركيزات عند أى زمن هو (a - 2 x) ، (b - x) وتصبح معادلة السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a-2x)^2 (b-x)$$

وبإجراء التكامل نحصل على :

$$\frac{I}{(2b-a)^2}\left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \text{In}\ \frac{b(a-2x)}{a(b-x)}\right] = kt \ .. \ (36)$$

٣ - أبسط الحالات عندما تتفاعل ثلاثة جزيئات من مادة واحدة :

$$3A \longrightarrow \text{Prouducts}$$

وهو نفس التفاعل الأول عندما تكون a = b = c وتصبح معادلة السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^3$$

وبإجراء التكامل بين الحدود :

$$\int_o^x \frac{dx}{dt} = k \int_o^t dt$$

$$\left[\frac{I}{2(a-x)^2} \right]_o^x = kt$$

$$\frac{I}{2(a-x)^2} - \frac{I}{2\ a^2} = kt \quad .... \quad (37)$$

وهى معادلة السرعة لتفاعل بسيط من الرتبة الثالثة وبرسم العلاقة بين $\frac{I}{(a-x)^2}$ مع الزمن نحصل على خط مستقيم له ميل يساوى 2 k وتقاطع يساوى $\frac{I}{a^2}$

وحدات ثابت السرعة لتفاعلات الرتبة الثالثة :

يتضح من المعادلة (37) أن وحدات ثابت السرعة هى :

ثابت السرعة = $\frac{١}{\text{الزمن} \times (\text{التركيز})^{٢}}$ = (التركيز) $^{-٢}$ × (ثانية) $^{-١}$

فترة نصف العمر لتفاعلات الرتبة الثالثة :

إذا عوضنا فى المعادلة (37) عن قيمة (x) بالمقدار $\frac{a}{2}$ نحصل على :

$$t_{1/2} = \frac{3}{2\,k\,a^2} \quad .... \quad (38)$$

أى أن فترة نصف العمر لهذا التفاعل تتناسب عكسيًا مع مربع التركيز الأولى .

أمثلة لتفاعلات الرتبة الثالثة :

(أ) تفاعلات غازية من الرتبة الثالثة : لا يعرف على وجه التأكيد إلا خمسة تفاعلات غازية متجانسة من الرتبة الثالثة وكلها تتضمن تفاعل أكسيد النيتريك مع أى من الكلور ، البروم ، الأكسجين والهيدروجين أو الديوتيريوم .

ففى حالة التفاعل مع الهيدروجين مثلاً :

$$2\,NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

وفي وجود زيادة من الهيدروجين يعطي ثابت السرعة بالمعادلة (36) وعند زمن t عندئذ تستهلك نصف كمية أكسيد النيتريك أى أن ($2x = \frac{a}{2}$) وتصبح هذه المعادلة كالآتي :

$$\frac{I}{(2b-a)^2}\left[\frac{2b-a}{a} + In\ \frac{2b}{4b-a}\right] = kt \quad ..... \quad (35)$$

(ب) تفاعلات من الرتبة الثالثة فى المحاليل : ومن أمثلتها أكسدة كبريتات الحديدوز فى الماء والتفاعل بين أيونات اليوديد والحديديك فى المحاليل المائية والتفاعل بين كلوريد البينزويل والكحولات فى محلول الأثير وكذلك تحلل حامض الهيبوبروموز فى درجة حموضة ثابتة .

فترة العمر الجزئية لأى تفاعل :

وهى الفترة الزمنية اللازمة لنسبة معينة من المادة المتفاعلة لكى تستهلك ومن أمثلتها فترة نصف العمر $t_{1/2}$ المذكورة سابقًا وهى الزمن اللازم لنصف كمية المادة المتفاعلة لكى تعطى النواتج وعندها يكون تركيز المادة المتفاعلة (x) مساويًا $\frac{a}{2}$ أى نصف التركيز الأصلى - وكذلك فإن ثلاثة أرباع العمر لأى تفاعل هو الزمن $t_{3/4}$ اللازم لاستهلاك ثلاثة أرباع التركيز الأصلى للمادة المتفاعلة . وفى هذه الحالة تكون ($x = \frac{3}{4}a$) وتعتمد فترة العمر الجزئية لأى تفاعل على رتبته ، ولنفس الرتبة فإنها تعتمد على قيمة ثابت السرعة ولتوضيح ذلك تكتب قيمة نصف العمر للتفاعلات من الرتب المختلفة .

فى حالة تفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad .... \quad (39)$$

وتفاعل من الرتبة الثانية :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,a} \quad .... \quad (40)$$

وتفاعل من الرتبة الثالثة : .

$$t_{1/2} = \frac{3}{2\,k\,a^2} \quad .... \quad (41)$$

أى أن فترة نصف العمر هى خاصية مميزة لكل تفاعل ، فهى لا تعتمد على التركيز بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى وتتناسب عكسيًا مع التركيز الأولى لتفاعل من الرتبة الثانية وعكسيًا أيضًا مع مربع التركيز الأولى لتفاعل من الرتبة الثالثة وعلى هذا فإنه يمكن كتابة معادلة عامة لتفاعل من الرتبة n كالآتى:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^n \quad .... \quad (42)$$

وبإجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

$$\int_o^x \frac{dx}{(a - x)^n} = k \int_o^t dt$$

$$\frac{I}{(n - 1)} \left[\frac{I}{(a - x)^{n-1}} \right]_o^x = kt$$

$$\frac{I}{(n - 1)} \left[\frac{I}{(a - x)^{n-1}} - \frac{I}{a^{n-1}} \right] = kt\,, n \neq 1 \quad .... \quad (43)$$

وتصلح هذه المعادلة لجميع الرتب ما عدا الرتبة الأولى لأن (n - I) تساوى صفرًا . وبالتعويض عن n بالقيم صفر ، ٢ ، ٣ نحصل على التوالى على معادلات التفاعلات ذات رتبة الصفر والرتبة الثانية والثالثة المذكورة سابقًا .

وللحصول على معادلة عامة لفترة نصف العمر نعوض عن (x) بالقيمة $\frac{a}{2}$ فى المعادلة (43) ينتج :

$$\frac{I}{(n-1)}\left[\frac{I}{(\frac{a}{2})^{n-1}} - \frac{I}{a^{n-1}}\right] = kt_{1/2}\ n \neq 1$$

$$\frac{I}{(n-1)}\left[\frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}}\right] = kt\,\frac{1}{2}\ \ n \neq 1 \qquad .... \qquad (44)$$

حيث تساوى ٢ أو ٣ لتفاعلات من الرتبة الثانية أو الثالثة على التوالى – وبالتعويض بهذه القيم فى المعادلة السابقة نحصل على فترة نصف العمر فى كل حالة . وبنفس الطريقة يمكن الحصول على أى فترة عمر جزئية .

طرق تعيين رتبة التفاعل :

بعد الحصول على النتائج التى تبين التغير فى التركيز مع الزمن فإن الخطوة التالية هى تعيين رتبة التفاعل بالنسبة لكل المكونات – وفيما يلى نلخص الطرق العملية المستعملة لتعيين رتبة التفاعل :

١ - طريقة التكامل : (Method of Integration)

إذا كانت تعتمد سرعة التفاعل على تركيزات المواد المتفاعلة كما فى المعادلة العامة التالية :

$$\text{Rate} = k\,C_A^x\ .\ C_B^y\ .\ C_C^z$$

فإنه من الممكن إجراء التكامل لهذه المعادلة والحصول على إحدى المعادلات الحركية المذكورة سابقًا وذلك حسب نوع التفاعل وتقارن هذه المعادلات التكاملية مع النتائج لتحديد أى من هذه المعادلات تنطبق انطباقًا كاملاً مع النتائج المستخلصة عمليًا ويتم هذا بإحدى الطريقتين الآتيتين :

(أ) عدديًا : تعوض النتائج العملية للتركيز مع الزمن فى المعادلات التكاملية للتفاعلات من الرتب المختلفة وذلك للحصول على ثابت السرعة ،

والمعادلة التى تعطى قيمًا ثابتة لهذا الثابت على مدى فترة زمنية معينة تكون هى معادلة الحركة لهذا التفاعل وتمثل رتبته الحقيقية .

مثـــال فى التفاعل :

$$NaOC_2H_5 + C_2H_5\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{S}} - I \longrightarrow NaI + C_2H_5OC_2H_5 + S(CH_3)_2$$

إذا كـانت A تمثل $NaOC_2H_5$ ، B تمثل $C_2H_5(CH_3)_2SI$ فـإن المعـادلة الحركية تكون كالآتى :

$$- \frac{dc_A}{dt} = k\, C_A^x \; C_B^y$$

(ب) بيـانيًـا : وتتـضـمن هذه الطريـقة رسم العـلاقة بين التـركـيـز والزمن بيانيًا ، فإذا رسم لوغاريتم التركيز مع الزمن وأعطى خطًا مستقيمًا فإن التفاعل يعتبر من الدرجة الأولى وبالمثل بالنسبة للتفاعلات التى تتضمن نفس التـركيز الأولى من المواد المتفاعلة فإن الحصول على خط مستقيم برسم (التركيز)$^{-1}$ ، (التـركـيـز)$^{-2}$ مع الزمن يعنى أن التـفـاعـل ثنائى الرتبـة أو ثلاثى الرتبـة على التوالى .

ومن مميزات طريقة التكامل أنه من الممكن حساب رتبة التفاعل بإجراء تجربة واحدة فقط .

٢ - *طريقة فترة العمر الجزئية :* (Method of Fractional - Lifes)

الزمن اللازم لإتمام كسـر معين من المواد المتفاعلة (النصف مثلاً) يعتـمد على التركيز الأولى للمواد المتفاعلة بطريقة تختلف باختلاف رتبة التفاعل . ومن المعروف أن فترة نصف العمـر $t_{1/2}$ هى الزمن اللازم لاستهلاك نصف المواد المتـفـاعلة . ويجب مـلاحظة أن هذا الزمن لا يسـاوى نصف الزمن اللازم لإتمام التفاعل وهو زمن لا نهائى إلا فى حالة التفاعلات ذات رتبة الصفر .

وكما سبق معرفته من التغييرات المختلفة لقيمة $t_{1/2}$ ، إذا كانت هذه القيمة تتناسب طرديًا مع التركيز الأولى فإن التفاعل يكون من رتبة الصفر - وإذا كانت لا تعتمد على التركيز الأولى فإن التفاعل يكون من الرتبة الأولى - أما إذا كانت فترة نصف العمر تتناسب عكسيًا مع التركيز الأولى أو عكسيًا مع مربع التركيز الأولى فإن التفاعل يكون ثنائيًا أو ثلاثى الرتبة على الترتيب كما يتضح مما يلى :

فترة نصف العمر	$\frac{a}{2k}$	$\frac{0.69}{k}$	$\frac{1}{ka}$	$\frac{3}{2kn^2}$
رتبة التفاعل	0	1	2	3

وعلى هذا فإنه من الممكن كتابة المعادلة العامة التالية :

$$t_{1/2} \quad \alpha \quad \frac{1}{a^{n-1}}$$

فإذا كان التركيز الأولى فى تجربتين مختلفتين هو a , $á$ والفترات المقابلة لنصف العمر هى $t_{1/2}$ ، $t`_{1/2}$ فإنه يمكن كتابة :

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/2`}} = \left(\frac{á}{a} \right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\log t_{1/2} - \log t`_{1/2}}{\log á - \log a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (45)$$

وتنطبق هذه المعادلة على أى فترة عمر جزئية .

٣ - طريقة العزل : (Method of Isolation)

إذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن أكثر من تركيز واحد فإنه من الممكن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك باستعمال زيادة من تركيزه . وفى هذه الحالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابتة طول التفاعل وعلى هذا فإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل . فمثلاً فى التفاعل التالى :

$$n_1 A + n_2B + n_3C \longrightarrow \text{Products}$$

تكون معادلة السرعة كالآتى :

$$\frac{dx}{dt} = KC_A^{n1} \cdot C_A^{n2} \cdot C_C^{n3}$$

إذا ثبت تركيز مادتين ، مثلاً B ، C باستعمال زيادة كبيرة منهما فإن كلاً من C_B^{n2} ، C_C^{n3} تظل ثابتة طول التفاعل وبالتالى تندمج فى ثابت السرعة لتعطى ثابتاً جديداً `k :

$$k` = kC_A^{n2} \cdot C_C^{n3}$$

أى أن:

$$\frac{dx}{dt} = k` \, C_A^{n1}$$

وبمعنى هذا أن العملية من الرتبة n_1 . ويمكن تعيين قيمة n_1 بإحدى الطرق السابقة . وتكرار هذه الطريقة يمكن الحصول على قيمة كل من الرتب n_2 ، n_3 وتكون الرتبة الكلية للتفاعل كالآتى :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

مثال : التحلل المائى للإسترات فى وسط حامضى :

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$$

ويعبر عن معادلة السرعة كالآتى :

$$= kC_{ester} \cdot C_{H_2O}$$

وإذا كان تركيز الماء (مذيب) موجوداً فى زيادة كبيرة بالنسبة للإستر نحصل على :

$$\frac{dx}{dt} = k` \cdot C_{ester}$$

حيث `k تساوى kC_{H_2O} .

ويصبح التفاعل من الرتبة الأولى .

٤ - طريقة التفاضل : Differential Method

في هذه الطريقة التى استعملها فانت هوف لا نتعامل مع المعادلات التكاملية ولكن مع صورها التفاضلية مباشرة ومن الضرورى فى هذه الحالة الحصول على التغيير فى التركيز مع التركيز الأولى وليس مع الزمن . ففى التفاعل :

$$n_1 + n_2 B + n_3 C \longrightarrow \text{Products}$$

$$\frac{dx}{dt} = kc_A^{n1} . C_B^{n2} . C_C^{n3}$$

فإذا كانت التركيزات الأولية للمواد A , B , C هى a , b , c على التوالى فإن :

$$\frac{dx}{dt} = ka \quad n_1 \quad b^{n2} \quad c^{n3} = ka^{n1} . b^{n2} . c^{n3}$$

وإذا أجرينا تجربتين ثبتنا فيهما كل من a ، c وغيرنا b من b_1 إلى b_2 نحصل على :

$$(dx/dt)_1 = (ka^{n1} \ c^{n3}) \ b_1^{n2}$$

$$(dx/dt)_2 = (ka^{n1} \ c^{n3}) \ b_2^{n2}$$

وبقسمة المعادلتين :

$$\frac{(dx/dt)_1}{(dx/dt)_2} = \left(\frac{b_1}{b_2}\right) n_2$$

بأخذ اللوغاريتمات نحصل على قيمة n_2 :

$$n_2 = \frac{\log (dx/dt)_1 - \log (dx/dt)_2}{\log b_1 - \log b_2}$$

وتؤخذ قيمة المثبت (dx/dt) بأنها تساوى النسبة بين الفروق المحددة المقابلة لها (x / t) وبنفس الطريقة بتغيير التركيز الأولى للمادتين الأخرتين يمكن تعيين كل من n_a ، n_c وتكون الرتبة الكلية للتفاعل :

$$n = n_a + n_b + n_c$$

مثال : عند اختزال أكسيد النيتريك بواسطة الأيدروجين وجد أن قيمة $\frac{dp}{dt}$ تساوى ١,٥ مم (ثانية) $^{-1}$ عندما كان الضغط الأول ٣٥٩ مم ، ٠,٢٥ مم (ثانية) $^{-1}$ عندما كان الضغط الأول ١٥٢ مم وذلك بتثبيت الضغط الأول للأيدروجين . وفى تجربة أخرى ثبت ضغط أكسيد النيتريك ووجد أن قيمة $\frac{dp}{dt}$ - تساوى ١,٦ مم (ثانية) $^{-1}$ عندما كان ضغط الأيدروجين يساوى ٢٨٦ مم و ٠,٧٥ مم (ثانية) $^{-1}$ عندما كان ضغط الهيدروجين يساوى ١٤٧ مم ، أوجد رتبة هذا التفاعل :

الحـــل

$$n_1 = \frac{\log(-dp/dt)_1 - \log(-dp/dt)_2}{\log p_1 - \log p_2}$$

$$= \frac{\log 1.5 - \log 0.25}{\log 359 - \log 152} = 2.07$$

$$n_2 = \frac{\log 1.6 - \log 0.75}{\log 289 - \log 1.7} = 1.1$$

$$n = n_1 + n_2 = 2.07 + 1.1 = 3.17$$

أى أن التفاعل من الرتبة الثالثة .

التفاعلات المعقدة

(Complex Reactions)

لوحظ أن معظم التفاعلات التي تحدث في الطبيعة أو في المعمل لا تتم ببساطة في مرحلة واحدة ولكن لها ميكانيكية تتضمن عدة عمليات أولية تسمى خطوات التفاعل . ويطلق على هذه التفاعلات أنها معقدة أو متزامنة. وهي تتميز بحدوث عدة تفاعلات في نفس الزمن . وتأخذ التفاعلات المعقدة صوراً مختلفة تعرف بأسماء خاصة مثل التفاعلات المتوازية ، التفاعلات المتتابعة والتفاعلات العكسية ، التفاعلات المتسلسلة ، التفاعلات المتنافسة ، التفاعلات الازدواجية وبعض أنواع التفاعلات المتساعدة وفيما يلي سندرس بعض هذه التفاعلات بالتفصيل .

التفاعلات المتوازية : (Parallel Reactions)

يمكن تمثيلها بالمعادلات الآتية :

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

في هذه التفاعلات نجد أن المواد المتفاعلة بدلاً من أن تمر في طريق واحد معطية نواتج معينة فإنها تتبع طريقًا آخر أو أكثر لتعطى نواتج أخرى مختلفة فمثلاً عند تفاعل حامض النيتريك مع الفينول يتكون كل من الأرثونيتروفينول والبارانيتروفينول في نفس الوقت كما في التفاعل المتوازى الآتي :

$$C_6H_5.OH + HNO_3 \xrightarrow{k_1} C_6H_4(OH)NO_2 + H_2O$$

أرثو - نيترو فينول

$$C_6H_5.OH + HNO_3 \xrightarrow{k_2} C_6H_4(OH)NO_2 + H_2O$$

بارا - نيترو فينول

فإذا كانت التركيزات الأولية للفينول وحامض النيتريك هى a , b على التوالى ، x هى الكمية المتفاعلة عند أى زمن فإن سرعة تكون الأرثو- نيتروفينول تساوى :

$$\frac{\text{أرثو - نيترو فينول}}{dt} = k_1 (a - x)(b - x) \quad .... \quad (46)$$

وبالنسبة لتكون البارا نيتروفينول :

$$= k_2 (a - x)(b - x) \quad .... \quad (47)$$

ويتضح أن سرعة اختفاء المواد المتفاعلة أى dx/dt تساوى مجموع المعادلتين (٤٦) ، (٤٧) :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x) \quad .... \quad (48)$$

بقسمة (٤٦) على (٤٧) نحصل على :

$$\frac{\text{أرثو - نيترو فينول}}{\text{بارا - نيترو فينول}} = \frac{k_1(a - x)(b - x)}{k_2(a - x)(b - x)} = \frac{k_1}{k_2} \quad .... \quad (49)$$

أى أنه بمعرفة سرعة اختفاء المواد المتفاعلة يمكن معرفة مجموع ثوابت السرعة ($k_1 + k_2$) وكذلك بمعرفة سرعة تكون النواتج يمكن الحصول على النسبة k_1 / k_2 . ومن هاتين العلاقتين يمكن تعيين كل من ثوابت السرعة, k_2 k_1 على انفراد .

وإذا تضمن التفاعل المتوازى ثلاثة تفاعلات متزامنة كما يلى :

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

$$A \xrightarrow{k_3} D$$

فإنه يمكن كتابة معادلة السرعة كما يلى :

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A + k_3 C_A = (k_1 + k_2 + k_3) C_A = kC_A$$

حيث
$$k = k_1 + k_2 + k_3$$

وكما هو معروف فى تفاعلات الدرجة الأولى فإن :

$$\ln (C_{A_O} / C_A = kt$$

أى أن :
$$C_A = C_{A_O} \; e^{-kt}$$

حيث C_{A_O} هى التركيز الأولى للمادة A وهكذا فإن التفاعل يعتبر ببساطة من الدرجة الأولى بالنسبة للمادة A وكذلك :

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 C_A = k_1 C_{A_O} e^{-kt}$$

وبإجراء التكامل :

$$C_B = \frac{k_1 \; C_{A_O}}{k} \; e^{-kt} + \text{ثابت}$$

وبإجراء التكامل بين الحدود C_A , C_{A_O} عند t صفر نحصل على :

$$C_B = C_{B_O} + (k_1 C_{A_O} / k)(1 - e^{-kt})$$

وكذلك :

$$C_C = C_{C_O} + (k_2 C_{A_O} / k)(1 - e^{-kt})$$

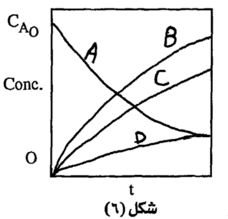
$$C_D = C_{D_O} + (k_3 C_{A_O} / k)(1 - e^{-kt})$$

وإذا كانت $C_{B_O} = C_{D_O} = O$ تصبح المعادلات بسيطة ويستنتج أن :

$$C_C / C_B = k_2 / k_1 \; , \; C_D / C_B = k_3 / k_1$$

أى أن :
$$C_B : C_C : C_D = k_1 : k_2 : k_3$$

وتكون النواتج فى نسبة ثابتة لبعضها غير معتمدة على الزمن أو التركيز الأولى للمادة المتفاعلة . ويمكن تمثيل التغير فى تركيز المواد D, C, B, A مع الزمن بيانيًا في شكل(٦) .ولكن برسم العلاقة بين التركيز والكمية $(1 - e^{-kt})$ تصبح المنحنيات خطوطًا مستقيمة ويجب ملاحظة أن كل المواد لها فترة نصف العمر (وفترة نصف النمو



شكل (٦)

بالنسبة للمواد B, C, D) والتى يعبر عنها بالمعادلة $t_{1/2} = \frac{I}{k} In$ بالرغم من أن ثوابت السرعة بالنسبة لهم مختلفة وتوجد أمثلة كثيرة التفاعلات المتوازية وخاصة فى الكيمياء العضوية . ويسمى التفاعل الذى يعطى أكبر كمية من النواتج بالتفاعل الأساسى بينما تعرف التفاعلات الأخرى التى تعطى كميات أقل بالتفاعلات الجانبية .

التفاعلات المتتابعة : (Consecutive Reactions)

وتمثل بالمعادلة العامة :

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \quad .... \quad (50)$$

حيث ينتقل التفاعل من المواد الأولية إلى النواتج خلال مرحلة متوسطة أو أكثر . وكل مرحلة فى هذه التفاعلات لها سرعة معينة وثابت سرعة معين ومن المعروف أنه فى أى مجموعة من التفاعلات التى تتم بسرعات مختلفة فإن أبطأ هذه التفاعلات هو الذى يتحكم فى سرعة التفاعل الكلى.

والتحليل الرياضى للتفاعلات المتتابعة معقدة جداً إلا فى أبسط الحالات مثل المعادلة (50) حيث يتكون التفاعل من مرحلتين من الرتبة الأولى ولهما ثوابت سرعة هى k_1 , k_2 .

إذا كانت a هى التركيز الأولى للمادة A ، x هى الكمية المتحللة فى الزمن t، y هى تركيز المادة C المتكونة فى نفس الزمن وعلى هذا فإن :

$$C_A = (a - x)\ ,\ C_C = y\ ,\ C_B = x - y$$

وذلك لأن التركيز الكلى للمادة B المتكونة هو x والتى منها تحللت كمية y لتعطى المادة C . ويستنتج من هذا أن سرعة اختفاء المادة A هى :

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A = k_1 \ (a - x) \quad .... \quad (51)$$

بينما يعبر عن سرعة تحلل المادة B وهى نفس سرعة تكون المادة C بالمعادلة :

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = k_2 C_B = k_2 \ (x - y) \quad .... \quad (52)$$

ولإيجاد التغير فى تركيز كل من C, B, A مع الزمن نجرى التكامل للمعادلة (51) ثم نوجد قيمة x ونعوض بها فى المعادلة (52) ثم نجرى التكامل للمعادلة الأخيرة .

سرعة اختفاء المادة A هى :

$$- \frac{dc_A}{dt} = k_1 C_A$$

وبإجراء التكامل :

$$C_A = a\ e^{-k_1 t} \quad .... \quad (53)$$

سرعة تكون المادة C هى :

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$$

سرعة تجمع المادة B هى :

$$\frac{dC_B}{dt} = - \frac{dc_C}{dt} - \frac{dc_C}{dt}$$

$$= k_1 C_A - k_2 C_B$$

ومن المعادلة (53)

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 a\ e^{-k_1 t} - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_2\ a\ e^{-k_1 t}$$

ويضرب كل من الطرفين فى $e^{k_2 t}$:

$$e^{k_2 t} \left(\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B \right) = a\ k_1 e^{(k_2 - k_1) t}$$

ويساوى الطرف الأيسر من هذه المعادلة : $\frac{dC_B}{dt} \quad e^{k_2 t}$

$$\therefore \qquad e^{k_2 t} = a\ \ k_1 e^{(k_2 - k_1) t}$$

وبفصل المتغيرات ثم إجراء التكامل بين الحدود نحصل على :

$$\int_0^{C_B} dC_B\ e^{k_2 t} = \int_0^{t} a k_1\ e^{(k_2 - k_1) t}\ dt$$

$$\Big[C_B\ e^{k_2 t} \Big]_0^{C_B} = \Big[e^{(k_2 - k_1) t} \Big]_0^{t}$$

$$C_B\ e^{k_2 t} = \Big[e^{(k_2 - k_1) t} - 1 \Big]$$

بقسمة الطرفين على $e^{k_2 t}$ نحصل على :

$$C_B = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \quad e^{(k_2 - k_1) t}$$

$$= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \quad (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad .... \qquad (54)$$

ومن المعادلات (53) ، (54) يمكن تعيين قيمة C_C ، حيث إن :

$$a = C_A + C_B + C_C$$

وتكون النتيجة كالآتى :

$$C_C = \frac{a}{k_2 - k_1}\left[(k_2 - k_2 e^{-k_1 t}) - (k_1 - k_1 e^{-k_2 t})\right] \quad .... \quad (55)$$

وبمعرفة كل من k_1 ، k_2 يمكن تعيين قيم C_A ، C_B ، C_C لأى تركيز أولى معين (a) عند أزمنة مختلفة . ووجد أن C_A تقل مع الزمن لأنها تتحلل باستمرار بينما يزداد تركيز المادة C مع الزمن لأنها تتكون باستمرار من المادة B ولابد فى النهاية أن يصل تركيزها إلى قيمة التركيز الأولى للمادة A أى (a) .

أما المادة فإن تركيزها يزداد أولاً . ولكن عندما تتراكم فإن سرعة تحللها تصبح أكبر من سرعة تكوينها ولهذا فإن تركيزها يمر بنهاية عظمى ثم يقل فى النهاية إلى الصفر ويمكن الحصول على - النهاية العظمى بإجراء التفاضل للمعادلة (54) بالنسبة للزمن والمساواة بالصفر - فتكون النتيجة كالآتى :

$$C_{B_{max}} = a\left(\frac{k_2}{k_1}\right)\frac{k_2}{k_1 - k_2} \quad .... \quad (56)$$

أمثلة للتفاعلات المتتابعة :

من أمثلة هذه التفاعلات التى تمر بمرحلتين وثابتى سرعة مختلفين ، تحلل هيبوكلوريت الصوديوم فى محلول قلوى :

$$3\ NaClO \longrightarrow 2\ NaCl + NaClO_3$$

وبالرغم من أن المتوقع أن يكون التفاعل الثلاثى الرتبة إلا أنه فى الحقيقة من الرتبة الثانية وذلك لأن التفاعل يمر فى مرحلتين :

$$2\ NaClO \longrightarrow 2\ NaCl + NaClO_3 \quad (\text{بطىء})$$

$$NaClO_2 + NaClO \longrightarrow NaCl + NaClO_3 \quad (\text{سريع})$$

وتكون الخطوة الأولى هى المتحكمة فى السرعة لأنها الخطوة الأبطأ ومن الأمثلة الأخرى التحلل المائى الحامضى لكل من سكسينات الإيثيل وطرطرات

الإيثـيل حـيث تكون قـيـمـة k_2 ضـعف قيـمـة k_1 وتكون التـفـاعـلات من الرتبـة الأولى. ومن الأمـثلة الأخـرى التـحلل المائى الحـامضى لثلاثى خـلات الجلسـرين وتكون فـيـها الثـلاثة مـراحل بـالنسب $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 2 : 3$ وتصبح العـملية أيضًا من الرتبة الأولى .

التفاعلات العكسية : (Reversible Reactions)

فى هذه التـفـاعـلات تـدخل النواتج فى تفـاعل مـضـاد للتفـاعل الأمـامى الذى تزداد سـرعـتـه بتـراكم النواتج حتى تصبح مـسـاوية لسـرعة التفـاعل الخلفى . وفى هذه اللحظة تصبح السرعة الكلية مساوية للصـفر ويكون النظام فى حالة اتزان . وأبسـط حـالات التـفـاعـلات العكسـيـة عندمـا يكون كل من التـفـاعـل الطردى والعكسى من الرتبة الأولى كما يلى :

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

وإذا كان التركـيز الأولى للمادة A عند البداية يساوى a وبعد الزمن t تكون تركـيـزات كل من B, A مـساوية للقـيم (a - x) على التوالى حيث x هى الكمـيـة المتحللة من A أو المتكونة من B وتصبح معادلة السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 x \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (57)$$

حـيـث k_2 , k_1 همـا ثوابت السـرعـة للتـفـاعل الطردى والعكسى على الترتيب . وعند الاتزان تتساوى هاتين السرعتين :

$$k_1 (a - x_e) = k_2 x_e \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (58)$$

حيث x_e هى كمية A المتحللة أو B المتكونة عند الاتزان :

$$\therefore k_2 = k_1 \frac{a - x_e}{x_e} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (59)$$

$$k_2 + k_1 = \frac{k_1 a}{x_e} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (60)$$

وبتعويض (59) فى (57) نحصل على :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_1 x \left(\frac{a - x_e}{x_e} \right)$$

$$= k_1 a - k_1 x - k_1 \frac{xa}{x_e} + k_1 x$$

$$= k_1 a \left(1 - \frac{x}{x_e} \right)$$

$$= \frac{k_1 a}{x_e} (x_e - x) \qquad \text{.....................} \qquad (61)$$

وبإجراء التكامل بين الحدود :

$$\int_o^x \frac{dx}{x_e - x} = \int_o^t k_1 a \frac{dt}{x_e}$$

$$- \Big[\ln (x_e - x) \Big]_o^x = \frac{k_1 a}{x_e} \Big[t \Big]_o^t$$

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = \left(\frac{k_1 a}{x_e} \right) t \qquad \text{.............} \qquad (62)$$

وبتعويض المعادلة (62) فى (60) نحصل على :

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_2 + k_1)\, t$$

$$\therefore k_2 = k_1 = \frac{I}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x} \qquad \text{................} \qquad (63)$$

وهى نفس صورة معادلة تفاعل من الرتبة الأولى . أى أن التفاعل العكسى من الرتبة الأولى يمكن معاملته لو كان غير عكسى مع استبدال a بالقيمة x_e ومن المعروف أن ثابت الاتزان K لأى تفاعل عكسى هى النسبة بين ثوابت السرعة للتفاعل الطردى والعكسى :

$$K = \frac{k_1}{k_2} \qquad \text{...........................} \qquad (64)$$

تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل

وجد عمليًا أن الزيادة فى درجة الحرارة غالبًا تزيد من سرعة التفاعل دون تغيير فى رتبة التفاعل فمثلاً إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى عند درجة حرارة T_1 فإن ازدياد الدرجة إلى T_2 يزيد فى السرعة ويظل التفاعل من الرتبة الأولى . ويعبر عن تأثير درجة الحرارة على السرعة للتفاعل بالصور الآتية :

معامل درجة الحرارة : (The Temperature Coefficions)

تؤدى الزيادة فى درجة الحرارة إلى زيادة كبيرة فى السرعة وبالتالى فى ثابت السرعة ، والاستثناء الوحيد لهذه القاعدة هو التفاعل :

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

الذى يظهر معاملاً سالبًا صغيراً لدرجة الحرارة أى أن السرعة تقل قليلاً بازدياد درجة الحرارة ومعامل درجة الحرارة هو فى الواقع تعبير تقريبى وينص على أن زيادة فى درجة الحرارة قدرها ١٠ ° م تزيد سرعة التفاعل مرتين إلى ثلاث مرات :

$$\frac{k_t + 10}{k_t} = 2 \text{ to } 3$$

حيث k_t هى ثابت السرعة عند الدرجة $t°$, $k_t + 10$ هى نفس الثابت عند ١٠°م أعلى وقد لوحظت هذه الزيادة الكبيرة فى سرعة التفاعل فى التفاعلات الغازية والسائلة فمثلاً فى حالة التحلل الغازى للإسيتالدهيد فإن زيادة قدرها ١٦٢ ° م تزيد من سرعة التفاعل ٤٥٠ مرة . وهذا المعامل ليس دقيقًا لأنه ينقص بزيادة درجة الحرارة فإذا كانت قيمته ٣ مثلاً عند الارتفاع من ٣٠ - ٤٠°م تصبح قيمته أقل بكثير عند الارتفاع من ٣٠٠ - ٣١٠°م :

$$\frac{k_{40}}{k_{30}} = 3 \ , \quad \frac{k_{310}}{k_{300}} < 3$$

معادلة أرهينيوس : (The Arrhenius Equation)

لاحظ أرهينيوس أن التمثيل البيانى للعلاقة بين ثابت السرعة k ودرجة الحرارة T تعطى خطًا مستقيماً إذا رسم لوغاريتم ثابت السرعة مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة ويعبر عن هذه العلاقة بالمعادلة التالية :

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (65)$$

حيث B, A هما ثوابت بدائية موجبة ويمكن الحصول على قيمتهما من تقاطع وميل الخط المستقيم على التوالى ويمكن التعبير عن المعادلة (٦٥) بالصورة الآتية :

$$k = A\ e^{-B/T} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (66)$$

ويتضح أن ثابت السرعة يزداد فى صورة منحنى مع درجة الحرارة وقد فسر أرهينيوس هذه المعادلة فى الصورة التالية :

$$k = A\ e^{-E/RT} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (67)$$

حيث E هى طاقة التنشيط للتفاعل ، A تعرف بمعامل أرهينيوس ، R هو الثابت العام للغازات . تسمى معادلة (67) بمعادلة أرهينيوس بأخذ اللوغاريتمات لهذه المعادلة نحصل على :

$$\ln k = \frac{E}{RT} + \ln A \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (68)$$

$$\ln k = \frac{E}{2.303} + Rt + \log A \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (69)$$

بتشابه هذه المعادلة مع المعادلة الأولى (65) وتساوى القيم (-E/2.303 R) ميل الخط المستقيم الناتج من رسم log k مع I/T كما أن القيمة log A تساوى تقاطع هذا الخط كما يتضح من شكل (٨) ويلاحظ أن وحدات A هى نفس وحدات k وعلى هذا فهى تعتمد على رتبة التفاعل كما يلاحظ أن E لها قيمة موجبة دائماً لأن ميل الخط المستقيم سالب دائماً :

$E = -2.303\ R \times$ الميل

وبإجراء التفاضل للمعادلة (68) بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على : $\frac{E}{R_T 2}$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta E}{R_T 2} \quad .... \quad (70)$$

بفصل المتغيرات وإجراء التكامل

بين الحدود نحصل على :

$$\int_{k_1}^{k_2} d(\ln k) = \int_{T_1}^{T} \frac{E}{RT^2}\, dT$$

وبفرض أن E لا تتغير مع T نحصل

على :

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E}{R}\left(\frac{I}{T_1} - \frac{I}{T_2}\right)$$

log k. — $-\frac{E}{2.303\ R}$ — I/T

شكل (٨)

$$\log\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{\Delta E}{2.303\ R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right) \quad .... \quad (71)$$

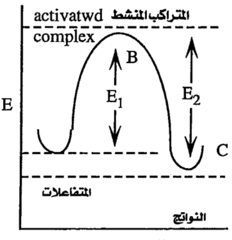
ويتضح من المعادلة (71) أنه بمعرفة قيمتين لثابت السرعة عند درجتي حرارة مختلفتين يمكن تعيين قيمة ΔE .

طاقة التنشيط والمتراكب المنشط :

(Energy of Activation and the Activated Complex)

يتضح من المعادلة (67) أنه عند درجة حرارة معينة كلما زادت قيمة طاقة التنشيط (E) كلما قلت قيمة ثابت السرعة وبالتالى تقل سرعة التفاعل . أى أن التفاعلات السريعة لها قيمة منخفضة لطاقة التنشيط والتفاعلات البطيئة لها قيمة عالية من هذه الطاقة وقد أدت هذه النتيجة إلى أن يفترض أرهينيوس أن التفاعلات التى تتضمن جزأين أو أكثر لا تتم إلا بعد اصطدام هذه الجزيئات ببعضها . ولكن بمقارنة سرعة التفاعل المحسوبة على هذا الأساس بواسطة النظرية الحركية مع سرعة التفاعل المقاسة عمليًا وجد أن الأولى تزيد كثيراً عن

الأخيرة حوالي (١٠)^٨ مرة - وقد استنتج أرهينيوس من هذا الاختلاف أن الجزيئات لابد أن تنشط قبل أن تتفاعل عند الاصطدام . وعلى هذا الأساس فإن المواد المتفاعلة لا تعطي النواتج مباشرة ولكنها لابد أن تعبر أولاً حاجزاً من الطاقة ولابد أن يكون لها طاقة كافية لتجعلها قادرة على هذا العبور . ويتضح هذا من الشكل رقم (٩) حيث تمثل A طاقة المواد المتفاعلة ، C طاقة النواتج ، B الحد الأدنى للطاقة الذى يجب أن تمتلكه المواد المتفاعلة لكى يتم التفاعل وتسمى الجزيئات فى الحالة B بالجزيئات المنشطة وبما أن الجزيئات لابد أن تنشط قبل إتمام التفاعل فإن التفاعل لا يمر مباشرة من A إلى C ولكى يمر فى الطريق ABC .



شكل (٩)

وبمعنى آخر فإن الجزيئات لابد أن تتسلق أولاً حاجز الطاقة ثم تنزلق منه لتعطي النواتج وتسمى الطاقة التى تمتصها المواد المتفاعلة عند A لكى تصبح منشطة بطاقة التنشيط للتفاعل $C \longrightarrow A$ وتساوى قيمتها $E_1 = E_B - E_A$ أى الفرق فى الطاقة بين المتراكب المنشط والمواد المتفاعلة وكذلك فإن طاقة التنشيط للتفاعل العكسى $A_C \longrightarrow C$ تساوى : $E_I = E_B - E_A$ ويعبر عن الفرق E كما يلى :

$$E = E_1 - E_2$$
$$= (E_B - E_A) - (E_B - E_C)$$
$$= E_C - E_A \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (72)$$

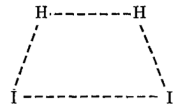
ولكن E هى الفرق فى الطاقة بين النواتج والمواد المتفاعلة وتمثل حرارة التفاعل عند حجم ثابت .

طبيعة المتراكب المنشط : (Nature of the Activated Complex)

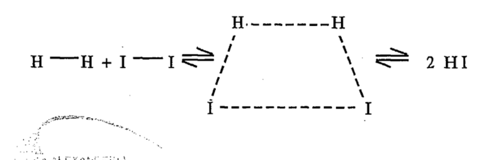
يتضح مما سبق أن المتراكب المنشط ليس مجرد جزىء عادى ولكنه متراكب من اثنين أو أكثر من الجزيئات المتفاعلة وهو ليس مجرد مركب متوسط ولكنه عبارة عن جزىء تكون الروابط بين الذرات فيه باستمرار فى عملية تكون وتكسير أى أن الروابط ليست محددة تمامًا كما هو الحال فى جزيئات المواد المتفاعلة والنواتج . فمثلاً التفاعل الآتى :

$$H—H + I—I \rightleftharpoons 2\ H—I$$

الذى وجد أنه من الرتبة الثانية . ولكى يتفاعل الهيدروجين واليود لتكوين يوديد الهيدروجين لابد أن تصطدم جزيئات الهيدروجين واليود أولاً . ويمتلك كسر معين فقط من الصدمات كمية كافية من الطاقة التى تؤدى إلى تكوين المتراكب المنشط الذى يمكن تمثيله كما يلى :



حيث تمثل الخطوط المتقطعة طبيعة الروابط غير المحددة وهناك احتمالان لهذا المتراكب أولهما أن تتكون رابطة محددة بين ذرتى هيدروجين ويود وينتج جزىء HI وثانيهما أن تتكون رابطة محددة بين ذرتى هيدروجين وذرتى يود لتكوين المواد المتفاعلة مرة أخرى كما يلى :



ويلاحظ أن كـلاً من الهـيـدروجـين واليـود فى التـفـاعل الطردى ويوديد الهيدروجين فى التفاعل العكسى لابد أن يمروا خلال المتراكب المنشط لكى يتم التفاعل .

وعـمومًا فإن المتراكب المنشط يمكن اعتبـاره حاجزاً للطاقة يجب أن يقـهر لكى يتم التفاعل والطريقة الوحيدة لحدوث هذا أن تحصل الجزيئات المتفاعلة على طاقة التنشيط الضرورية لكى تصل إلى هذا الحاجز .

يمكن استعمال الاعتبارات السابقة مع معادلة أرهينيوس للحصول على العـلاقة بين ثابت الاتزان ودرجة الحرارة وعلى هـذا فـفى التفاعل العكسى $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ نجد أنه بتطبيق المعادلة (70) للتفاعل الطردى :

$$\frac{d \ln k_f}{dt} = \frac{E_2}{RT^2} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (73)$$

وبالنسبة للتفاعل العكسى :

$$\frac{d \ln k_r}{dt} = \frac{E_1}{RT^2} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (74)$$

حيث E_f , E_1 هما ثابت السرعة وطاقة التنشيط للتفاعل الطردي على التوالى ، E_r , E_2 هما نفس الكميات للتفاعل العكسى ويطرح (74) من (73) نحصل على :

$$\frac{d \ln (k_r / k_r)}{\partial T} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \qquad \ldots\ldots\ldots \qquad (75)$$

وعند الاتزان تتساوى سرعة التفاعل الطردى والعكسى $R_f = R_r$

$$R_f = k_f \left[H_2\right] \left[I_2\right]$$

$$R_r = k_r \left[HI\right]^2$$

وعند الاتزان :

$$k_f = \left[H_2\right]_{eq} \left[I\right]_{eq} = k_r \left[HI\right]^2_{eq} \qquad \ldots\ldots \qquad (76)$$

حيث (eq) تعنى اتزان .

ومن المعادلة (76) يتضح أن :

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{\left[HI\right]^2_{eq}}{\left[H_2\right]_{eq}\left[I_2\right]_{eq}} = K_C \quad .... \quad (77)$$

حيث k_c هى ثابت الاتزان ويساوى $\frac{k_f}{k_r}$ بالتعويض فى المعادلة (75) نحصل على :

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \quad .... \quad (78)$$

$$= \frac{\Delta E}{RT^2} \quad .... \quad (79)$$

وإذا كانت K_{C_2} , K_{C_1} هما ثابتا الاتزان عند درجات الحرارة T_2 , T_1 على التوالى وبإجراء التكامل للمعادلة (79) بفرض أن E لا تعتمد على درجة الحرارة نحصل على :

$$\log \left(\frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} \right) = \frac{\Delta E}{2.303\, R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\log \left(\frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} \right) = \frac{\Delta E}{2.303\, R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2\, T_1} \right) \quad .... \quad (80)$$

وبالرغم من أن نظرية أرهينيوس أضافت إيضاحات كثيرة للعمليات التى تحدث فى التفاعل الكيميائى إلا أنها كانت بداية فقط وكان لابد من تحسينها لكى تعطى نتائج أفضل .

نظرية الاصطدام فى سرعة التفاعلات

(The Collision Theory of Reaction Rates)

تختص هذه النظرية بمحاولة تفسير حركية التفاعلات بمعلومية السلوك الجزئى للأنظمة المتفاعلة وسنبحث هذه النظرية فيما يلى أولاً بالنسبة للتفاعلات الجزيئية ثم بالنسبة لأحادية وثلاثية الجزيئية على التوالى .

نظرية الاصطدام للتفاعلات أحادية الجزيئية :

(The Collision Theory of Unimolecular Reactions)

وضع لندمان سنة ١٩٢٣ تفسيراً لنظرية الاصطدام فى حالة التفاعلات أحادية الجزيئية عندما كان من المعتقد أن كل حالات الاصطدام لا تحدث إلا فى التفاعلات ثنائية الجزيئية . وقد بنى لندمان نظريته كما يلى : إذا كان لدينا وعاء يحتوى على تفاعل يتضمن جزيئات من المادة A فإن الجزيئات تصطدم ببعضها فى صورة مستمرة ونتيجة لهذا تصبح بعض الجزيئات منشطة ويجب ملاحظة أن الجزيئات المنشطة فى هذه الحالة هى جزيئات منفردة وليست متراكبات منشطة مكونة من جزيئين أو أكثر .

وتؤدى هذه الحالة الزائدة فى الطاقة الممتصة بواسطة الجزيئات المنشطة إلى كسر الروابط داخل هذه الجزيئات وبالتالى تتحلل إلى النواتج . وقد افترض لندمان أن هناك فترة زمنية محددة بين عملية التنشيط بواسطة الاصطدام وعملية كسر الروابط .

أى أن الجزيئات المنشطة لا تتحلل فى الحال ولكنها تظل فى الحالة المنشطة لفترة زمنية معينة . ونتيجة لهذا يصبح من الممكن للجزيئات المنشطة أن تصبح غير منشطة مرة أخرى عن طريق الاصطدام بجزيئات أقل طاقة وعلى هذا فإنه يوجد طريقان تستهلك بواسطتهما الجزيئات المنشطة أولهما عن طريق

الاصطدام بالجزيئات الأقل نشاطاً حيث تصبح جزيئات عادية وثانيهما عن طريق التحلل الذى يؤدى إلى النواتج ويمكن تمثيل هذه الصورة كما يلى :

$$A + A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A + A^`$$

$$A \xrightarrow{k_3} \text{Products}$$

حيث $A^`$ هى الجزيئات المنشطة ، k_3 , k_2 , k_3 هم ثوابت تفاعلات التنشيط وعدم التنشيط والتحلل على التوالى . ويلاحظ أن تفاعلات التنشيط وعدم التنشيط هى تفاعلات ثنائية الجزيئية بينما تفاعل التنشيط أحادى الجزيئية.

ويمكن كتابة سرعة اختفاء المادة A كما يلى :

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 \quad C_A^2 \quad - K_2 C_A C^`_A \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (86)$$

وذلك لأن A تفقد فى التفاعل الطردى وتتكون فى التفاعل العكسى ولحساب تركيز الجزيئيات النشطة نتبع الطريقة التالية :

فى بداية التفاعل يزداد تركيز (A) بسرعة ولكن بمجرد أن تتكون تبدأ فى التفاعل . ونتيجة لهذا فإن بعد فترة زمنية قصيرة جداً تصبح السرعة التى تتكون بها $A^`$ مساوية للسرعة التى تستهلك بها . وهكذا فإن تركيز الجزيئيات المنشطة يصبح صغيراً جداً وتكون قيمته ثابتة تقريباً بعد فترة صغيرة جداً وبالتالى نحصل على الشرط الآتى :

$$\frac{dC^`_A}{dt} = O \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (87)$$

أى أن :

$$\frac{dC^`_A}{dt} = \quad O = K_1 C_A - K_2 C_A C^`_A - K_3 C^`_A \;\ldots\ldots \qquad (88)$$

وذلك لأن $A^`$ تتكون من التفاعل الثنائى الجزيئية الأمامى وتستهلك فى

التفاعل ثنائى الجزيئية الخلفى وكذلك فى تفاعل التحلل أحادى الجزيئية ومن المعادلة (98) نحصل على :

$$C`_A = \frac{K_1 \ C_A^2}{K_2 C_A + K_3} \quad \text{......................} \quad (89)$$

وبالتعويض فى (86) نحصل على :

$$- \frac{dC`_{A`}}{dt} = \frac{K_1 K_3 \ C_A^2}{K_2 C_A + K_3} \quad \text{......................} \quad (90)$$

وعند الضغوط العالية يكون تركيز جزيئات الغاز عالية نسبيًا وتكون للجزيئات المنشطة فرصة للاصطدام مع بعضها (وبالتالى تصبح غير منشطة) أكبر من فرصتها للتحلل معطية النواتج . وهذا يعنى أن تفاعل عدم التنشيط يحدث بسرعة أكبر من تفاعل التحلل أى أن $K_2 C_A$ تكون أكبر بكثير من K_3 وعلى هذا فيمكن إهمال K_3 بالنسبة إلى $K_2 C_A$ فى المعادلة (90) وتصبح النتيجة :

$$- \frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 \ C_A^2}{K_2 \ C_A} = K` C_A \quad \text{................} \quad (91)$$

حيث `k تساوى $K_1 K_2 / K_3$ وهذا يعنى أن سرعة التفاعل تصبح من الرتبة الأولى بالنسبة لتركيز المادة المتفاعلة عند الضغوط العالية كما لوحظ عليها .

وفى الضغوط المنخفضة تكون هناك جزيئات غازية أقل فى الوعاء . وبالتالى فإن أى جزيئات منشطة تجد فرصة أقل للاصطدام . وهذا يعنى أن الجزيئات المنشطة ستظل على حالتها لفترة أطول قبل أن تفقد طاقتها مرة أخرى بواسطة الاصطدام . أى أنه ستكون هناك فرصة أكبر للتحلل أى أنه فى حالة الضغوط المنخفضة تصبح سرعة التحلل أكبر بكثير من سرعة عدم التنشيط وتكون أكبر بكثير من $K_2 C_A$ والتى يمكن إهمالها وتصبح المعادلة (90) كما يلى:

$$- \frac{dC_A}{dt} = \frac{K_1 K_3 \ C_A^2}{K3_2} = K_1 C_{A_A}^2 \quad \text{.............} \quad (92)$$

ويتضح من هذه المعادلة أن التفاعل أصبح ثنائى الرتبة عند الضغوط المنخفضة وهذا التغير من الرتبة الأولى إلى الثانية بانخفاض الضغط ثبت حدوثه عمليًا فى تفاعلات غازية كثيرة وهكذا فإن نظرية لندمان للاصطدام قد نجحت فى تفسير النتائج العملية وأعطت حلاً معقولاً لحركية التفاعل .

نظرية الاصطدام للتفاعلات ثنائية الجزيئية :

(Collision Theory of Bimolecular Reactions)

تهدف هذه النظرية إلى حساب سرعة التفاعل بمعلومية عدد الصدمات الجزيئية وطبقًا لهذه النظرية فإنه لكى يتفاعل جزيئان لابد أن يصطدما ببعضهما وثانيًا أن يمتلكا عند الاصطدام طاقة كافية لكى يصبحا منشطين ومعنى هذا أنه من بين كل الصدمات الحادثة نجد أن الصدمات المثمرة هى فقط تلك التى تتضمن جزيئات منشطة ويوجد شرط ثالث للصدمة لكى تؤدى إلى التفاعل وهذا الشرط هو أن تكون الجزيئات موجهة بطريقة معينة عند لحظة الاصطدام وذلك حتى يتم تنظيم الذرات بأدنى طاقة وبأسرع وقت .

نفترض الآن حالة اصطدام بين جزيئين متشابهين فى التفاعل الثنائى الجزيئية الآتى :

$$2\,A \rightleftharpoons \text{Products}$$

ويعبر عن سرعة هذا التفاعل بمعلومية اختفاء المادة A كما يلى :

$$-\frac{dC_A}{dt} = K\,C_A^2$$

فإذا كانت z هى عدد الجزيئات المصطدمة فى السنتيمتر المكعب فى الثانية لكل جزيجرام فى اللتر من المادة المتفاعلة ، وإذا كانت q هى الكسر المنشط من هذه الجزيئات فإن ثابت السرعة للتفاعل معبراً عنه بالجزيئات فى كل سنتيمتر مكعب فى الثانية الواحدة يكون كما يلى :

$$K = Zq \text{ جزئ / سم / ثانية} \quad .... \quad (81)$$

وبالنسبة للتفاعلات الغازية ثنائية الجزيئية يمكن حساب كل من Z , q بواسطة نظرية الحركة للغازات وتأخذ كل منهما القيم الآتية :

(أ) بالنسبة لقيمة Z :

$$Z = 0.921 \sqrt{2}\, \pi\, \sigma^2 n^2 \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad .... \quad (82)$$

وذلك بالنسبة لجزيئين من نفس النوع . أما بالنسبة لجزيئين مختلفين تكون Z كالآتى :

$$Z = n_1 n_2 \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT (M_2 + M_1)}{M_1 M_2}} \qquad (83)$$

حيث $\sigma_1 + \sigma_2$ هما الأقطار الجزيئية للجزيئين ، M_2 , M_1 هما وزنهما الجزيئى ، n_2 , n_1 هما عدد الجزيئات من كل نوع فى كل سنتيمتر مكعب عند درجة الحرارة T . وتستعمل المعادلة (82) عندما تكون الجزيئات المتفاعلة كلها متشابهة كما فى التفاعل $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$. أما المعادلة (83) فتستعمل عندما يختلف الجزيئين كما فى التفاعل :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

(ب) بالنسبة لقيمة q :

وتحسب أيضاً من نظرية الحركة للغازات وتساوى قيمتها كما يلى :

$$q = \frac{n_1}{n} = e^{-E/RT} = \frac{\text{عدد الجزيئات المنشطة}}{\text{العدد الكلى للجزيئات}}$$

وذلك لأن q تمثل النسبة بين عدد الجزيئات المنشطة $n^`$ والعدد الكلى للجزيئات n فى السنتيمتر المكعب .

وبالتعويض فى المعادلة (81) نحصل على :

$$K = Z\ e^{-E/RT} \quad \text{.......................} \quad (84)$$

حيث تأخذ Z القيمة المعطاة بالمعادلة (82) فى حالة الجزيئات المتشابهة والمعادلة (83) فى حالة الجزيئات المختلفة .

وقد ثبتت صحة نظرية الاصطدام فى التفاعلات ثنائية الجزيئية فى حالات كثيرة حيث لوحظ التوافق بين السرعة المحسوبة والمقاسة عمليًا كما فى حالة تحلل يوديد الهيدروجين وكثير من التفاعلات ثنائية الجزيئية فى المحاليل . وبالرغم من هذا فإنه توجد حالات كثيرة كانت فيها السرعة المحسوبة أعلى بكثير من السرعة المقاسة (١٠٩ مرة) وفى هذه الحالات تكتب المعادلة (84) كالآتى :

$$K = PZ\ e^{-E/RT} \quad \text{.......................} \quad (85)$$

وتسمى P بعامل الاحتمال وهو يمثل الفرق بين القيمة المحسوبة والمقاسة لثابت السرعة وتأخذ P قيمًا تتراوح بين الوحدة فى الحالات التى تتبع نظرية الاصطدام إلى حوالى ١٠-٩ فى الحالات الأخرى . ومن عيوب نظرية الاصطدام أنها لا تدخل فى الاعتبار إنتروبيا التنشيط وهى كمية مهمة جداً .

نظرية الاصطدام للتفاعلات ثلاثية الجزيئية :

(Kinetic Theory of Termolecular Reactions)

تشير هذه النظرية إلى أن حدوث صدمات بين ثلاثة أجسام فى نفس اللحظة ليست كبيرة الاحتمال وتبعًا لذلك لا يمكن تفسير ميكانيكية التفاعلات ثلاثية الرتبة على هذا الأساس . وقد اتضح أن هذه التفاعلات فى الحالة الغازية يمكن تفسيرها على أساس التفاعلات ثنائية الجزيئية فمثلاً فى التفاعل بين أكسيد النيتريك والكلور .

$$2\,NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,NOCl \quad \text{.................} \quad (a)$$

وضعت الميكانيكية التالية لتفسيره :

$$NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,NOCl_2 \quad .... \quad (b)$$

$$NOCl_2 + NO \xrightarrow{k} 2\,NOCl \quad .... \quad (c)$$

ومجموع الخطوتين الأخيرتين يعطى التفاعل الكلى (a) وتمثل الخطوة (b) اتزانًا له ثابت k يساوى :

$$k = \frac{C_{NOCl_2}}{C_{NO}\,C_{Cl_2}}$$

أى أن :

$$C_{NOCl_2} = KC_{NO} \quad C_{Cl_2} \quad .... \quad (93)$$

وتعطى سرعة تكون النتائج من الخطوة (c) بالمعادلة الآتية :

$$= K`\ \ C_{NO} \cdot C_{NOCl_2} \quad .... \quad (94)$$

وبتعويض معادلة (93) فى (94) نحصل على :

$$= K`\ \ K\ C^2_{No} \cdot C_{Cl} \quad .... \quad (95)$$

وفى معادلة تفاعل من الرتبة الثالثة حيث k تساوى k`k . وبنفس الطريقة يمكن تفسير باقى التفاعلات الغازية من الرتبة الثالثة والتى تتضمن أكسيد النيتريك .

التفاعلات المتسلسلة : (Chain Reactions)

تتميز التفاعلات المتسلسلة بأن تنشيط أى جسيم لا يؤدى فقط إلى اشتراط هذا الجسيم فى التفاعل ولكن يؤدى إلى اشتراك جسيمات أخرى كثيرة فى التفاعل . وفى هذه التفاعلات تتفاعل الجزيئات الابتدائية مع الجسيمات المنشطة (التى قد تكون ذرات أو شقوق حرة أو أيونات أو جزيئات مثارة) لكى تعطى خلال سلسلة من الخطوات المتوسطة النواتج النهائية وبعض الجسيمات المنشطة

وبتعبير آخر فإن التفاعل المتسلسل هو الذى تتفاعل فيه نواتج الخطوة الأولى مع المادة الأصلية ثم تتفاعل نواتج هذه الخطوة الثانية مرة أخرى مع المادة الأصلية وهكذا لتعطى فى النهاية سلسلة من التفاعلات المتكررة ويتم خلق هذه السلسلة (أى تكون الجسيمات المنشطة بواسطة طرق مختلفة) .

وفى سنة ١٩٠٦ وجد لندمان التفاعل بين الهيدروجين والبروم لتكوين بروميد الهيدروجين لا يمكن تفسير حركيته على أسس بسيطة بل يمثل بالمعادلة التالية :

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{K\, C_{H_2}\, C_{Br_2}^{1/2}}{1 + k` C_{HBr} / C_{Br_2}}$$

وقد فسر بولانى هذه المعادلة سنة ١٩٢٠ على أسس ميكانيكية تتضمن فى الخطوة الأولى منها تفكك جزيئات البروم إلى ذرات البروم :

$$(1)\ Br_2 \xrightarrow{k_1} 2\ Br$$

يتبعها الخطوات التالية :

$$(2)\ Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$$

$$(3)\ H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$$

$$(4)\ H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$$

$$(5)\ Br + Br \xrightarrow{k_5} Br_2$$

يمر هذا التفاعل المتسلسل فى سلسلة من المراحل المتتابعة والتى تخلق بواسطة خطوة أولية مناسبة . ففى هذا التفاعل كما أيضاً فى تفاعل الهيدروجين والكلور المماثل تكون الخطوة الأولى هى ظهور ذرات البروم والكلور . وتسمى هذه الخطوة خلق السلسلة .

طرق خلق السلسلة : (Initiation of Chains)

ويمكن خلق السلاسل بالطرق الآتية :

١ - **الطاقة الحرارية :** إذا سخن الكلور مثلاً بشدة فإنه يتفكك إلى ذرات الكلور وبهذا يمكنه خلق تفاعل الهيدروجين والكلور .

٢ - **الطاقة الضوئية الكيميائية :** وجد فى التفاعل الضوئى الكيميائى بين الهيدروجين والكلور أن كل كم من الطاقة الممتصة لا يؤدى إلى تفاعل جزىء واحد فقط من كل من الهيدروجين والكلور ولكن يؤدى إلى تفاعل جزيئات عديدة منهما .

٣ - **إدخال أبخرة فلزية :** مثل بخار الصوديوم الذى ينتج ذرات حسب التفاعل التالى :

$$Na + Cl_2 \longrightarrow NaCI + CI$$

٤ - **تكون الشقوق الحرة :** مثل CH°_3, $C_2H^{\circ}_5$, HC_3CO° وهذه الشقوق بعد تكوينها تتفاعل مع الجزيئات ولكنها تسترد بعد ذلك لتحافظ على استمرار السلسلة مثلاً :

$$HC_3\,CHO \longrightarrow CH^{\circ}_3 + HCO^{\circ}$$

أو فى وجود الأكسجين مثلاً :

$$HC_3\,CHO + O_2 \longrightarrow HC_3CO^{\circ} + HO^{\circ}_2$$

وكذلك أيضاً :

$$C_6H_5\,CH_2\,Br \longrightarrow C_6H_5\,CH^{\circ}_2 + Br^{\circ}$$

٥ - **على جدران الوعاء الحاوى :** كما فى حالة التفاعلات المتسلسلة :

$$CO + O_2\,,\,CS_2 + O_2 + O_2$$

التفاعلات المتسلسلة المتضمنة شقوقاً حرة :

مثال لهذه الحالة هو التحلل الغازى للإيثان :

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$$

وقد وجد عملياً أنه تفاعل من الرتبة الأولى أى أن :

$$-\frac{d\,C_{C_2H_6}}{dt} = K\ C_{C_2H_6} \quad \text{.....................} \quad (96)$$

ونتيجة لاكتشاف الشقوق الحرة فى هذا التفاعل وضعت الميكانيكية التالية لتفسر النتائج الملاحظة .

$$(1)\ C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\ CH^{\circ}_3$$ تفاعل الخلق

$$(2)\ CH^{\circ}_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H^{\circ}_5$$ تفاعل الاستمرار

$$(3)\ C_2H^{\circ}_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H^{\circ}$$ تفاعل التسلسل

$$(4)\ H^{\circ} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + C_2H^{\circ}_5$$ تفاعل التسلسل

$$(5)\ H^{\circ} + C_2H^{\circ}_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6$$ تفاعل الانتهاء

وتؤدى هذه الميكانيكية إلى المعادلة (96) وفيها قيمة k كما يلى :

$$k = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{2 k_5}\right)^{1/2}$$

مثال آخر : هو التفاعل الضوئى للإسيتالدهيد عند درجة حرارة أعلى من ٣٠٠°م :

خلق

$$(1)\ CH_3 \xrightarrow{k_1} CH^{\circ}_3 + CHO^{\circ}$$

$$(2)\ CHO^{\circ} \xrightarrow{k_2} H^{\circ} + CO$$

$$(3)\ H^{\circ} + CH_3CHO \xrightarrow{k_3} H_2 + CH_3CO^{\circ}$$ تسلسل

$$(4)\ CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_4} CH_4 + CH_3CO$$ تسلسل

$$(5)\ CH_3CO^{\circ} \xrightarrow{k_5} CH^{\circ}_3 + CO$$ تسلسل

$$(6)\ 2\,CH^{\circ}_3 \xrightarrow{k_6} C_2H_6$$ إنهاء

وقد وجد أن السرعة الكلية للتفاعل تساوى سرعة الخطوة (٤) أو (٥)

السرعة $= k_4\ (k_1 / k_6)^{1/2}\ \left[CH_3CHO\right]^{3/2}$

$= k\ \left[CH_3CHO\right]^{3/2}$

وتتفق هذه النتيجة مع الرتبة ٣ / ٢ التى وجدت عملياً .

طرق إنهاء السلاسل :

يستمر التفاعل المتسلسل حتى تستهلك كل المواد ويمكن أيضاً أن تنتهى السلسلة إذا أوقفت أو كسرت إحدى الحلقات أو إذا استهلكت الجسيمات المنشطة بإحدى الطرق الآتية :

١ - ***تأثير الجدار :*** للذرات أو الشقوق الحرة قابلية كبيرة للاتحاد مع بعضها عند الجدار ويمثل هذا بخطوات الإنهاء فى كل من المثالين السابقين. وكذلك فى تفاعل الاتحاد الضوئى بين الهيدروجين والكلور :

$$CI_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2\ CI$$

$$CI + H_2 \longrightarrow HCI + H$$

$$H + CI_2 \longrightarrow HCI + CI$$

$$CI + H_2 \longrightarrow HCI + H$$

$$H + CI_2 \longrightarrow HCI + CI$$

وتنتهى السلسلة بالتفاعلات الآتية التى تتضمن اتحاد الذرات .

$$H + Cl \longrightarrow HCl$$

$$H + H \longrightarrow H_2$$

$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$$

ويمكن أيضًا إنهاء التفاعل الضوئى للإسيتالدهيد المذكور سابقًا بالطرق الآتية :

$$H^\circ + H^\circ \longrightarrow H_2$$

$$CH^\circ_3 + CH^\circ_3 \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

$$CH_3CO^\circ + CH_3CO^\circ \longrightarrow CH_3CO - COCH_3$$

$$CH^\circ_3 + CH_3CO^\circ \longrightarrow CH_3COCH_3$$

وتفاعلات الانتهاء هذه طاردة للحرارة بدرجة كبيرة ولابد من وجود مادة ثالثة (الجدار) لكى تمتص الحرارة الناتجة .

٢ - ***وجود الموانع*** (Inhibitors) : يمكن إنهاء السلاسل بوجود بعض المواد الصلبة الخاملة كألياف الزجاج أو ذرات التراب مثلاً وتعتبر هذه الظاهرة دليلاً قويًا على حدوث التفاعل المتسلسل .

٣ - ***لوحظ أيضًا*** وجود تأثير مانع لبعض المركبات على تفاعلات متسلسلة كثيرة فمثلاً فى الأكسدة الذاتية لكبريتيت الصوديوم يتوقف التفاعل باستعمال الهيدروكينون كذلك يمكن منع تحلل فوق أكسيد الأيدروجين بواسطة الأسيتانيليد . ويمكن للأكسجين فى تفاعل الهيدروجين والكلور أن يزيل ذرات الهيدروجين معطيًا فوق أكسيد الهيدروجين وكذلك يستطيع أن يزيل ذرات الكلور مكونًا ClO . وتعمل بعض المواد التى تحتوى على النتروجين مثل الأمونيا أو الزلال على إزالة ذرات الكلور لكى تتفاعل معها بنفسها وهكذا تنتهى السلسلة .

التفاعلات فى المحاليل

(Reaction in Solution)

صحة نظرية الاصطدام البسيطة :

من المعروف عمليًا أن معظم التفاعلات المعروفة تتم فى الحالة السائلة أو فى المحاليل . وحيث إنه يمكن حساب عدد الاصطدام z فى المعادلة ($k = ze^{-E/RT}$) بسهولة باستعمال الأقطار الجزيئية المشتقة من قياسات اللزوجة أو بأى طريقة أخرى كما يمكن تعيين E من التغير فى سرعة التفاعل مع درجة الحرارة يصبح من المستطاع اختيار صحة نظرية الاصطدام البسيطة ومدى انطباق النتائج المحسوبة بالمقاصة عمليًا . وقد وجد هذا التطابق فى حالات كثيرة فى تفاعلات غازية وفى المحاليل . ولكنه توجد عدة أمثلة سميت بالتفاعلات « البطيئة » حيث وجد أن سرعة التفاعل فى المحاليل أبطأ بكثير مما كنا نتوقع فمثلاً التفاعل بين يوديدات الألكيل والأمينات الثلاثية تكون سرعته أقل بمقدار $١٠^{-٨}$ من القيمة المحسوبة . وقد كان من المعتقد أولاً أن بطء تفاعلات كثيرة فى المحاليل سببه أن الجزيئات المنشطة تفقد طاقتها عن طريق الاصطدام بجزيئات المذيب ولكن ثبت أن معظم هذه التفاعلات تتم بنفس البطء أو أبطأ فى الحالة الغازية وللتغلب على هذه الصعوبة حورت المعادلة السابقة لتصبح :

$$k = p\ Z e^{-E/RT} \qquad \dots\dots\dots\dots\dots\dots \qquad (97)$$

حيث p تسمى عامل الاحتمال وهى عبارة عن مقياس لانحراف التفاعل الحقيقى عن السلوك المثالى الذى تتطلبه نظرية الاصطدام البسيطة وللتفاعلات « البطيئة » تكون قيمة p صغيرة ($١٠^{-١}$ – $١٠^{-٨}$) ولكن هذا التعديل ليس كافيًا خاصة أن بعض التفاعلات (الأيونية بالذات) لها p أكبر من الوحدة .

نظرية الاصطدام فى المحاليل :

نتيجة لتطبيق نظرية الاصطدام على التفاعلات فى المحاليل مثل التحلل المائى الأميدات والأسترات فى المحاليل المائية وتكوين أملاح الأمونيوم الرباعية من الميتا - والبارا - نيتروكلوريد البنزيل فى محلول البنزين لوحظ أن السرعة المقاسة أبطأ بكثير من المحسوبة نظرياً .

وعلى أساس المعادلة (97) بفرض أن عدد الاصطدام Z لتفاعل ثنائى الجزيئية له نفس القيمة فى الحالة الغازية فى المحاليل فقد وجد أن قيمة عامل الاحتمال P تقل قيمته إلى ($١٠^{-٥}$ - $١٠^{-٨}$) فى الوقت الذى كان يعتقد أنه يساوى الوحدة فى كل التفاعلات ثنائية الجزيئية . وعلى هذا فإن القيمة الصغيرة لثابت الاحتمال فى المحاليل فسرت على أساس تأثير المذيب . ولكنه وجد أن هناك حالات كثيرة لها قيمة منخفضة من P فى المحاليل وفى الحالة الغازية أيضاً . ولهذا فإنه قد يبدو أنه ليس هناك فرق كبير بين التفاعل فى المحلول والتفاعل بين نفس المواد فى الحالة الغازية . ولكن لا يجب أن يفهم من هذا أن المذيب ليس له أى تأثير ، لأن له فى الواقع دوراً كبيراً وهاماً . ويمكن القول إن عدم التنشيط الناتج من اصطدام الجزيئات المنشطة مع جزيئات المذيب يتكافأ تماماً مع عدد مساو من الصدمات المنشطة .

نظرية السرعات المطلقة للتفاعلات فى المحاليل :

(Theory of Absolute Reaction Rates in Solution)

تختص نظرية السرعات المطلقة للتفاعلات بإيجاد طريقة مطلقة لحساب سرعة التفاعل وتنص هذه النظرية على أنه فى التفاعل العام التالى :

$$A + B + \ldots\ldots \rightleftharpoons M^{\neq} \longrightarrow \text{Products}$$

حيث $M^{\neq}$ هى المتراكب المنشط فإن ثابت السرعة `k يعطى بالمعادلة :

$$k` = \frac{KT}{h} k^{\neq} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (98)$$

حيث k هو ثابت بولتزمان : h هي ثابت بلانك ، $k^{\neq}$ هي ثابت الاتزان للتفاعل العكسي بين المتراكب المنشط والمواد المتفاعلة . ويجب ملاحظة أن $k^{\neq}$ في هذه المعادلة ليس هو ثابت الاتزان الحقيقي (أي الديناميكي الحراري) ولكنه ثابت الاتزان الذي يتضمن التركيزات ولذلك يمكن كتابة المعادلة (98) كما يلي :

$$k` = \frac{KT}{h} \frac{C_{M^{\neq}}}{C_A\ C_B} \quad .... \quad (99)$$

حيث الكميات C تمثل التركيزات . ويعرف ثابت الاتزان الحقيقي كما يلي :

$$k_O^{\neq} = \frac{a_{M^{\neq}}}{a_A\ a_B} = \frac{C_{M^{\neq}}}{C_A\ C_B} \times \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A\ f_B} \quad .... \quad (100)$$

حيث تستعمل درجات النشاط a بدلاً من التركيزات ، ومعروف أن العلاقة بينهما كالآتي : $a = Cf$

حيث f هي معامل النشاط ومن المعادلات (100 ,99) يمكن كتابة :

$$k` = \left(\frac{KT}{h} k_O^{\neq} \right) \quad .... \quad (101)$$

وهي الصيغة العامة لمعادلة ثابت السرعة . وبالنسبة لنظام غازي مثالي فإن معاملات النشاط تساوي الوحدة وتصبح المعادلة (101) مماثلة للمعادلة (98) . وتحت هذه الظروف يمكن تمثيل ثابت السرعة الذي يساوي بالقيمة وعلى هذا تصبح المعادلة (101) كالآتي :

$$K` = K_O \frac{f_A\ f_B}{f_{M^{\neq}}} \quad .... \quad (102)$$

وتنطبق هذه المعادلة على أي تفاعل في أي وسط حيث K_O هي ثابت السرعة في الحالة المثالية (أي غاز عند ضغط منخفض جداً أو محلول مخفف جداً) في هذه الحالة تساوي معاملات النشاط الوحدة وتصبح : $K` = K_O$.

مقارنة سرعة التفاعلات فى الحالة الغازية وفى المحاليل :

فى معظم التفاعلات الغازية عند الضغوط المتوسطة تكون معاملات النشاط قريبة من الوحدة لأن الانحراف عن الحالة المثالية ليس كبيراً ويصبح من الممكن تمثيل ثابت السرعة k_g لتفادى غازى بالقيمة k_O . وإذا كانت k_s هى ثابت السرعة لنفس التفاعل فى المحلول تصبح المعادلة (102) كالآتى :

$$k_s = k_O \frac{f_A \ f_B}{f_{M^{\neq}}} \quad .... \quad (103)$$

وعلى هذا فإن النسبة بين ثابتى السرعة لأى تفاعل فى المحلول وفى الحالة الغازية تكون كالآتى :

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{f_A \ f_B}{f_{M^{\neq}}} \quad .... \quad (104)$$

وإذا كانت السرعتان متساويتين فإن الطرف الأيمن للمعادلة (104) الذى يعرف بعامل النشاط الحركى يساوى الوحدة أما بالنسبة للتفاعل أحادى الجزيئية تكون المعادلة كالآتى :

$$\frac{k_s}{k_g} = \frac{f_A}{f_{M^{\neq}}} \quad .... \quad (105)$$

وإذا كانت المواد المتفاعلة والمتراكب المنشط لهم تركيب متشابه فإن f_M , f_A يكونان متساويين تقريباً وتصبح سرعة التفاعل فى المحلول مساوية لسرعته فى الحالة الغازية . ولا توجد طريقة بسيطة لتقدير معاملات النشاط ولكن يمكن الحصول على قيم تقريبية من قياسات الإذابة على الغازات ، حيث يتضح أن f تكون قيمتها فى حدود ٢١٠ لمواد كثيرة ويتضح من المعادلة (105) أنه فى حالة التفاعلات ثنائية الجزيئية k_s تساوى تقريباً $100 \ k_g$. بينما فى حالة التفاعلات الأحادية الجزيئية فإن $k_s = k_g$ تقريباً .

ويتضح مما سبق أن ثابت السرعة لتفاعل غازى أحادى الجزيئية لا يختلف كثيراً عنه فى المحلول . ومن أمثلة ذلك تحلل خامس أكسيد النتروجين فى الحالة

الغازية وفى عدة مذيبات . كذلك تحلل كل من أول أكسيد الكلور ، والأوزون المتصاعد بالكلور والتحلل الحرارى ليوديد الإيثيلين وكلها فى محلول رابع كلوريد الكربون . ويجب مراعاة صحة هذه النتيجة فقط فى الحالات التى لا يحدث فيها أى تفاعل بين المادة المتفاعلة والمذيب السائل . فإذا حدث هذا التفاعل فإن معامل النشاط يتغير بالدرجة التى يسبب معها اختلاف سرعة التفاعل فى المحلول عنها فى الحالة الغازية .

اعتبارات عامة لتأثير المذيب :

بالرغم من التعقيد الملاحظ فى دراسة تأثير المذيب فإن القواعد العامة التالية تعطى صورة لهذا التأثير :

١ - المذيبات القطبية تسرع التفاعلات التى ينتج عنها مواد قطبية وتبطئ التفاعلات التى ينتج عنها مواد غير قطبية فمثلاً فى التفاعلات بين ثلاثى إيثيل أمين ويوديد الإيثيل يكون الناتج عبارة عن ملح ، أى مادة أكثر قطبية من المواد المتفاعلة - وعلى هذا فإن سرعة التفاعل تزداد بزيادة قطبية المذيبات أما فى تفاعل أستلة الكحول فإن المادة المتكونة أقل قطبية من المواد المتفاعلة وتبعًا لذلك تقل السرعة بزيادة قطبية المذيب .

٢ - إذا كان الفرق فى القطبية بين المواد المتفاعلة والمتراكب المنشط صغيراً فلا تتأثر سرعة التفاعل بنوع المذيب كما فى حالة تحلل خامس أكسيد النتروجين .

٣ - تفاعل المذيب مع المواد المتفاعلة (ظاهرة التذوب) له تأثير كبير على سرعة التفاعل من المعروف أن التذوب يقلل طاقة الوضع للمادة المتذوبة بكمية تساوى طاقة التذوب فإذا كانت إحدى أو كل المواد المتفاعلة متذوبة بينما المتراكب المنشط ليس كذلك فإن النقص فى طاقة الوضع بالنسبة للأول يسبب زيادة فى طاقة التنشيط للتفاعل وبالتالى نقصًا فى سرعة

التفاعل أما إذا كان المتراكب المنشط متذوبًا بينما المواد المتفاعلة ليست كذلك فإن طاقة الوضع للمتراكب المنشط تقل وبالتالى تقل طاقة التنشيط للتفاعل وتزداد سرعتها . أما إذا كانت كل من المواد المتفاعلة والمتراكب المنشط متذوبًا فإنه لن يكون هناك تأثير كبير لنوع المذيب على سرعة التفاعل .

تأثير الأملاح على التفاعلات الأيونية :

(Primary Salt Effect in Ionio Reactions)

تتأثر ثوابت السرعة للتفاعلات بين الأيونات بالقوة الأيونية للمحلول . ويتوقف نوع هذا التأثير على شحنات الأيونات المتفاعلة . وقد وضع برونستد نظرية توضح هذا التأثير : إذا تفاعلت مادتا A , B مكونة متراكب غير ثابت AB الذى يتحلل معطيًا النواتج :

$$A + B \longrightarrow AB \qquad \text{Products}$$

فإنه من الممكن وضع معادلة حركية مبنية على سرعة تحلل المتراكب على أساس أنها الخطوة المتحكمة فى السرعة :

$$\frac{dx}{dt} = kC_{AB} \qquad \text{..................} \qquad (106)$$

ويمكن الحصول على الكمية C_{AB} من ثابت الاتزان K لتكوينها :

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A\ a_B} = \frac{C_{AB}}{C_A\ C_B} \times \frac{f_{AB}}{f_A\ f_B} \qquad \text{........} \qquad (107)$$

$$C_{AB} = K\ C_A\ C_B\ \frac{f_A\ f_B}{f_{AB}}$$

$$\frac{dx}{dt} = K\ K\ C_A\ C_B\ \frac{f_A\ f_B}{f_{AB}}$$

$$\frac{dx}{dt} = K_O\, C_A\, C_B\ \frac{f_A\ f_B}{f_{AB}} \qquad \text{...............} \qquad (108)$$

حيث يشمل الثابت k_O كلاً من ثابت السرعة K وثابت الاتزان k ويسمى الكسر الذى $f_A\ f_B / f_{AB}$ يتضمن معاملات النشاط بعامل النشاط الحركى . وعند تخفيف ما لا نهاية يساوى هذا العامل الوحدة وتصبح k_O فى المعادلة (103) هى ثابت السرعة فى هذا المحلول . والفرق بين هذا الثابت والثابت المقاس فى محلول ذى تركيز معين يعتمد على التغيير فى عامل النشاط الحركى مع التركيز . ومن معادلات (106) (108) نحصل على :

$$k = k_O \frac{f_A\ f_B}{f_{AB}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (109)$$

وهذه المعادلة مماثلة للمعادلة (103) وبأخذ اللوغاريتمات :

$$\log k = \log k_O + \log \frac{f_A\ f_B}{f_{AB}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (110)$$

ويمكن حساب عامل النشاط الحركى فى المحاليل المخففة باستعمال قانون ديبى – هيكل الذى ينص على أن معامل النشاط لأى أيون يعطى بالمعادلة التالية :

$$-\log f = 0.5\ Z^2 \sqrt{\mu} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (111)$$

حيث Z هى شحنة الأيون ، μ هى القوة الأيونية والبتعويض فى عامل النشاط الحركى نحصل على :

$$\log \frac{f_A\ f_B}{f_{AB}} = \log f_A + \log f_B - \log f_{AB}$$

$$= 0.5\ (Z \quad + Z \quad - Z \quad) \sqrt{\mu} \quad \ldots\ldots \quad (112)$$

وحيث إن تكافؤ المتراكب المنشط لابد أن يساوى مجموع تكافؤات المواد المتفاعلة :

$$Z_A + Z_B = Z_{AB}\ , \quad \therefore \quad Z_A^2 + Z_B^2 - Z_{AB}^2 = -2\ Z_A Z_B$$

$$\therefore \quad \log \frac{f_A\ f_B}{f_{AB}} = Z_A\ Z_B \sqrt{\mu}$$

وبالتعويض فى (110) نحصل على :

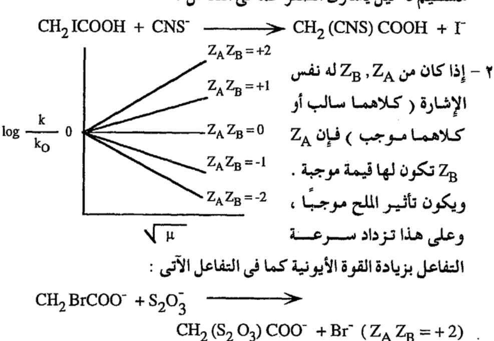
$$\log k = \log k_O + Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

$$\log \frac{k}{k_O} = Z_A Z_B \sqrt{\mu} \quad .... \quad (113)$$

أى أنه برسم العلاقة البيانية بين $\log k$ أو $\log k/k_O$ مع $\sqrt{\mu}$ نحصل على خط مستقيم له ميل يساوى $Z_A Z_B$ أى يعتمد فقط على حاصل ضرب شحنات الأيونات المتفاعلة . ويوجد ثلاث حالات :

١ - إذا كان أحد المادتين المتفاعلتين أو كلاهما جزىء متعادل (Z = صفر) تكون $Z_A Z_B$ = صفر . أى أن تأثير الملح يكون صفراً ، ونحصل على خط مستقيم له ميل يساوى الصفر كما فى التفاعل .

$$CH_2ICOOH + CNS^- \longrightarrow CH_2(CNS)COOH + I^-$$



٢ - إذا كان من Z_A , Z_B له نفس الإشارة (كلاهما سالب أو كلاهما موجب) فإن Z_A Z_B تكون لها قيمة موجبة . ويكون تأثير الملح موجبًا ، وعلى هذا تزداد سرعة التفاعل بزيادة القوة الأيونية كما فى التفاعل الآتى :

$$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^- \longrightarrow$$

$$CH_2(S_2O_3)COO^- + Br^- \quad (Z_A Z_B = +2)$$

٣ - إذا كانت إشارات Z_A , Z_B مختلفة فإن الحاصل $Z_A Z_B Z_A Z_B$ يكون سالبًا وعلى هذا يكون تأثير الملح سالبًا وتقل k كلما ازدادت القوة الأيونية كما فى التفاعل الآتى :

$$\left[CO(NH_3)_5Br\right]^{++} + OH^{\circ} \longrightarrow$$

$$\left[CO(NH_3)_5OH\right]^{++} + Br^- \quad (Z_A Z_B = -2)$$

أمثلة محلولة

١ - إذا علم أن ثابت التحلل المشع للراديوم هو ١,٢٥ × ١٠^-٤ عندما كان الزمن مقاسًا بالدقائق . ما هو الكسر من المادة الأصلية الذى يتبقى بعد ٥,٣٣ يومًا ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$1.25 \times 10^{-4} = \frac{2.303}{5.33 \times 24 \times 60} \log \frac{a}{a-x}$$

$$\log \frac{a}{a-x} = 0.3$$

$$\frac{a}{a-x} = 1.995$$

$$a = 10995\ a - 1.995\ x$$

$$x = \frac{0.995}{1.995}\ a = 50\%$$

---

٢ - أثبت أن الزمن اللازم لإتمام ٩٩,٩٪ من أى تفاعل من الرتبة الأولى يساوى ١٠ أضعاف الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل .

الحل

$$t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-x}$$

عند نصف التفاعل تكون : $x = \frac{a}{2}$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k}$$

$$x = \frac{99.9}{100}\ a$$

بالنسبة لإتمام ٩٩,٩٪ من التفاعل تكون :

$$t_{99.9} = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a - \frac{99.9}{100} a}$$

$$= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{\frac{0.1\ a}{100}}$$

$$= \frac{2.303}{k} \log 100 = \frac{2.303}{k} \times 3$$

$$= \frac{6.9}{k}$$

$$\frac{t_{99.9}}{t_{1/2}} = \frac{6.9}{0.69} = 10$$

---

٣ - إذا علمت أن فترة نصف العمر للراديوم هى ٣,٨٥ يومًا . أوجد النسبة التى تتبقى بعد ٤٠ يومًا ؟

الحـــل

$$k = \frac{0.69}{t_{1/2}} = \frac{0.69}{3.85} \ day^{-1}$$

$$= \frac{0.69}{3.85} = \frac{2.303}{40} \log \frac{a}{a - x}$$

$$\log \frac{a}{a - x} = 3.125$$

$$\frac{a}{a - x} = \qquad \therefore X = \frac{2054}{2055} a$$

---

٤ - أخذت ٢ مل من محلول خلات الميثيل فى حامض الأيدروكلوريك المخفف فى فترات زمنية مختلفة ثم عويرت بواسطة محلول أيدروكسيد الباريوم . من النتائج التالية احسب ثابت السرعة للتحلل المائى

الحامضى لخلات الميثيل؟

t (min)	O	20	76	119	00
ml Ba $(OH)_2$	19.24	20.37	24.20	26.60	42.03

الحـــل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_{oo} - V_O}{V_{oo} - V_t} = \frac{2.303}{20} \log \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 20.37}$$

$$= 3.3 \times 10^{-3} \quad min^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{119} \log \frac{42.03 - 19.24}{42.03 - 26.60} = 3.32 \times 10^{-3} \quad min^{-1}$$

حيث إن قيمة k ثابتة ، يكون التفاعل من الرتبة الأولى .

---

٥ - إذا سخن حامض المالونيك فإنه يتحلل إلى حامض الخليك وثانى أكسيد الكربون وقد عينت سرعة التحلل عند درجة ١٣٦° م بقياس الزيادة فى الضغط الناتجة فى وعاء مغلق - من النتائج التالية احسب سرعة التفاعل :

t (min)	10	15	20	35	56	64	00
Press. (mm)	37	53	67	108	155	171	312

أوجد أيضاً الزمن اللازم لاستهلاك نصف كمية حامض المالونيك؟

الحـــل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_{oo} - P_O}{P_{oo} - P_t} = \frac{2.303}{t_1 - t_2} \log \frac{P_{oo} - P_{t_1}}{P_{oo} - P_{t_2}}$$

$$= \frac{2.303}{5} \log \frac{312 - 37}{312 - 53} = 0.0112 \quad min^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69}{0.0119} = 58.2 \quad 8in$$

٦ - فى تحلل خامس أكسيد النتروجين فى محلول رابع كلوريد الكربون عند درجة ٤٠°م عينت سرعة التفاعل بقياس كمية التحلل معبراً عنها بواسطة حجم الأكسجين الناتج فى فترات زمنية مختلفة كما يلى :

t (sec)	600	1200	1800	2400	3000	00
O_2 (ml)	6.3	11.4	15.53	18.90	21.7	34.75

اثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى. عين ثابت السرعة واذكر الوحدات.
ما هو الزمن اللازم لإغلال التركيز إلى نصف قيمته الأصلية ؟

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

$$= \frac{2.303}{1200} \log \frac{34.75}{34.75 - 11.4} = 3.3 \times 10^{-4} \quad sec^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{2400} \log \frac{34.75}{34.75 - 18.90} = 3.3 \times 10^{-4} \quad sec^{-1}$$

وحيث إن k ثابتة فالتفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69 \times 10^4}{3.3} = 2090 \quad sec.$$

---

٧ - فى التحلل الغازى للإسيتالدهيد اتبع التفاعل بقياس الزيادة فى الضغط P فى وعاء مغلق . وكانت النتائج كما يلى :

t (sec)	42	105	242	340	480
P (mm)	34	74	134	194	244

فإذا كان الضغط الأولى داخل الوعاء يساوى ٣٦٣ مم زئبق ، اثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية؟

الحــل

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{a}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{363-34} - \frac{1}{363} \right)$$

$$= \frac{1}{42} \times 0.003 = 6.7 \times 10^{-6} \ sec^{-1} \ mm^{-1}$$

$$k = \frac{1}{105} \left(\frac{1}{363-74} - \frac{1}{363} \right)$$

$$= 6.7 \times 10^{-6} \ sec^{-1} \ mm^{-1}$$

حيث إن ثابت السرعة له قيمة ثابتة فإن التفاعل من الرتبة الثانية .

---

٨ - فى تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة ثانى أكسيد المنجنيز ، كانت حجوم برمنجنات البوتاسيوم المكافئة لعينة ثابتة من المخلوط بعد أزمنة مختلفة من بدء التفاعل كما يلى :

t (min)	O	10	20
v (ml)	22.8	13.8	8.25

أوجد رتبة التفاعل؟

الحــل

$$V_O = a \ , \ V_t = a - x$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{10} \log \frac{22.8}{13.8}$$

$$= 5.05 \times 10^{-1} \ min^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{20} \log \frac{22.8}{8.26} = 5.05 \times 10^{-1} \ min^{-1}$$

أى أن التفاعل من الرتبة الثانية وذلك لثبوت قيمة k .

٩ - في تحول السكروز إلى جلوكوز وفركتوز بواسطة حامض مخفف ، كانت زوايا الدوران عند الأزمنة المختلفة كما يلي :

t (min)	O	30	9	150	330	630	00
Θ	46.75	41	30.75	22	2.75	-10	-18.75

أوجد سرعة التفاعل وفترة نصف العمر ؟

الحـل

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\Theta_O - P_{00}}{\Theta_t - \Theta_{00}}$$

$$= \frac{2.303}{30} \log \frac{46.75 - (-18.75)}{41 - (-18.75)}$$

$$= 3.05 \times 10^{-3} \quad min^{-1}$$

$$= \frac{2.303}{30} \log \frac{65.50}{59.75}$$

$$k = \frac{2.303}{90} \log \frac{65.5}{30.75 - (-18.75)}$$

$$= \log \frac{65.5}{49.5}$$

$$= 3.11 \times 10^{-3} \quad min^{-1}$$

أى أن التفاعل لابد أن يكون من الرتبة الأولى .

$$t1/2 = \frac{0.69}{k} = \frac{0.69}{3} \times 10^{-3} = 23 \quad min$$

١٠- عند تحلل غاز معين ، كانت النسبة المئوية للتحلل عند الأزمنة المختلفة كما يلى :

t (min)	15	30	53	65	80	100	120
% تحلل	16.5	32	50	57	65	73	78

أوجد رتبة التفاعل ؟

الحـــل

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{2.303}{30 - 15} \log \frac{100 - 16.5}{100 - 32}$$

$$= 1.4 \times 10^{-2} \quad min^{-1}$$

$$= \frac{2.303}{53 - 15} \log \frac{100 - 16.5}{100 - 50} = 1.37 \times 10^{-2} \quad min^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى .

١١- إذا سخن فوق أكسيد النتروجين فإنه يتحلل . وعند ضغوط أولية مختلفة كانت فترات نصف العمر المقابلة كما يلى :

Press. (mm)	360	290	278	139	114	52.5
$t_{1/2}$ (sec)	212	255	300	470	490	860

ما هى رتبة التفاعل ؟

الحـــل

بما أن فترة نصف العمر ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى .
بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} \quad , \quad k = \frac{1}{t_{1/2}\, a}$$

$$k = \frac{1}{360 \times 212} = 1.32 \times 10^{-5} \quad sec^{-1} \quad min^{-1}$$

$$= \frac{1}{278 \times 300} = 1.2 \times 10^{-5} \quad sec^{-1} \quad min^{-1}$$

$$= \frac{1}{114 \times 490} = 1.6 \times 10^{-5} \quad sec^{-1} \quad min^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية لأن قيمة k ثابتة .

١٢- فى تحلل خامس أكسيد النتروجين عند درجة ٧٦٠° م نحصل على النتائج التالية لفترات نصف العمر مع الضغط الأولى :

الضغط الأولى	(mm)	290	360
$t_{1/2}$ (sec)		16.5	50

احسب رتبة التفاعل وفترة نصف العمر ؟

الحـــل

حيث إن قيمة $t_{1/2}$ ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى . بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{ka} \ (P = a)$$

$$k = \frac{1}{255 \times 290} = 0.000131 \quad sec^{-1} \quad min^{-1}$$

$$= \frac{10^4}{212 \times 360} = 0.000135 \quad sec^{-1} \quad min^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{1/2} = \frac{1}{790 \times 1.3} = 98.9 \ sec$$

١٣- عند تفاعل كميات جزيئية متساوية من البروم وحامض الفيوماريك فى محلول مائى كانت سرعة التفاعل dc / dt - تساوى ١٠٦ ٠, وحدة عندما كان تركيز المواد المتفاعلة يساوى ٨,٣٧ بنفس الوحدات ، وعندما قل التركيز إلى ٣,٦٦ وحدة أصبحت سرعة التفاعل ٢٢ ٠٠, بنفس الوحدات . ما هى رتبة التفاعل ؟

الحـــل

$$n = \frac{\log 0.0106 - \log 0.0022}{\log 8.37 - \log 3.66} = 2$$

١٤- لوحظ فى تفاعل معين ثنائى الجزيئية فيه (a = b = I mole/L) أنه يلزم ١٠ دقائق لكى يتم ١٠٪ من التفاعل . كم من الوقت يلزم لكى يتم ٥٪ من التفاعل ؟

الحل

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{t}\right) = \frac{1}{10}\left(\frac{1}{100-10} - \frac{1}{100}\right)$$

$$= \frac{1}{10}\left(\frac{10-9}{900}\right) = \frac{1}{9000}\ \text{min}^{-1}\ \text{mole}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{\frac{1}{9000} \times 100} = 90\ \text{min}$$

١٥- إذا علم أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النتروجين يساوى ٣,٤٦ × ١٠^-٥ دقيقة^-١ عند درجة ٢٥°م يساوى ٤,٨٧ × ١٠^-٣ دقيقة^-١ عند درجة ٦٥°م ، احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل؟

الحل

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E}{2.303\ R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$$

$$\log \frac{.\ 4.87 \times 10^{-3}}{4.87 \times 10^{-5}} = \frac{\Delta E}{2.303 \times 2}\left(\frac{338 - 298}{338 \times 298}\right)$$

$$\Delta E = 25\ \text{k cal / mole.}$$

١٦- خلطت كمية من مادة A مع كمية مكافئة لها من مادة B وبعد ١٠٠ ثانية تفاعلت نصف كمية المادة A الأصلية . ما هو مقدار المادة المتفاعلة من A فى ٢٠٠ ثانية إذا كان التفاعل بالنسبة لها :

(أ) من الرتبة الأولى ؟ (ب) من الرتبة الثانية ؟

الحـــل

(أ) بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} = 100$$

$$k = \frac{0.693}{100} = 0.0069 \quad sec^{-1}$$

$$k = \frac{\quad}{\quad} = \log \frac{a}{a - x} = 0.0069$$

$$= \frac{2.303}{200} \log \frac{a}{a - x}$$

$$\log \frac{a}{a - x} = \frac{0.0069 X 200}{2.303} = 0.599$$

$$\therefore \frac{a}{a - x} = 3.972$$

$$\therefore 3.972 a - 3.972 x = a$$

$$\therefore 2.972 a = 3.972 x$$

$$x = \frac{2.972}{3.972} a$$

(ب) بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية ؟

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = 100 = \frac{1}{0.0069 a}$$

$$a = \frac{1}{0.69} = 1.44$$

$$kt = \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = 0.0069 x 200$$

$$= \frac{1}{1.44 - x} - \frac{1}{1.44}$$

$$1.38 = \frac{1}{1.44 - x} - 0.69$$

$$1.38 + 0.69 = \frac{1}{1.44 - x} = 2.07$$

$$(2.07 \times 1.44) - 2.07\,x = 1$$

$$x = \frac{1}{ka} \qquad \therefore \quad x / a \quad \frac{1.98}{2.07 \times 1.44}$$

$$x = \frac{1.98}{2.07 \times 1.44}\, a$$

١٧- إذا كان تردد الاصطدام بين ذرات الصوديوم وفلوريد الميثيل أقل من ١٠$^{-٦}$ عند درجة ٥٠٠°م . احسب الحد الأدنى لطاقة التنشيط للتفاعل؟

الحـــل

$$10^{-6} = e^{-E/RT} = e^{-E/RT \times 773}$$

$$\text{In } 10^{-6} = -E/2.303$$

$$-6 \times 2.303 = -E/2.303$$

$$E = 6 \times 2.303 \times 2 \times 775 \quad \text{cal / mole.}$$

١٨- إذا علم أن تفاعل معين ينتهى ٢٠٪ منه بعد ١٥ دقيقة من البداية عند درجة ٤٠°م وتنتهى نفس النسبة من التفاعل بعد ٣ دقائق عند درجة ٦٠°م . احسب طاقة التنشيط للتفاعل؟

الحـــل

إذا كانت السرعة فى الحالة الأولى R_1 وفى الثانية R_2 فإن النسبة بينهما تكون :

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\text{الانتهاء \%} / t_1}{\text{الانتهاء \%} / t_2} = \frac{20/15}{20/3} = \frac{1}{5}$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_1}{R_2} = 0.2$$

$$\log 0.2 = \frac{-E}{2.303} \left(\frac{333 - 313}{313 \times 333} \right)$$

$$-0.699 \times 4.606 = \frac{-E \times 20}{104229}$$

$$\Delta E = \frac{0.699 \times 4.606 \times 104229}{20} = 1679 \text{ cal / mole}$$

١٩- بتحلل الأوزين بالتسخين إلى الزرنيخ الصلب والهيدروجين يمكن تتبع سرعة التفاعل بقياس الضغط عن ثبوت الحجم عند درجة ٣١٠°م كما يلي :

t (hours)	O	5.5	65	00
p (mm)	733.3	805.8	818.1	853.3

أوجد رتبة التفاعل؟

الحـل

التركيز الأولي $= P_{oo} - P_O = a$

التركيز عند زمن $= P_{oo} - P_t = a - x = t$

بالنسبة لتفاعل من الرتبة الأولى :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_{oo} - P_O}{P_{oo} - P_t}$$

$$= \frac{2.303}{5.5} \log \frac{835.3 - 733.3}{835.3 - 805.8} = 0.2268 \text{ h}^{-1}$$

$$k = \frac{2.303}{5.5} \log \frac{835.3 - 733.3}{835.3 - 805.8} = 0.2268\ h^{-1}$$

أى أن التفاعل لابد أن يكون من الرتبة الأولى لأن قيمة k ثابتة .

٢٠- عينت سرعة التفاعل :

$$CH_3 I + Na_2 S_2 O_3 \longrightarrow Na S_2 CH_3 + Na I$$

بمعايرة ١٠ مل من مخلوط التفاعل عند ٢٥°م بواسطة ٠١, محلول يود.
وكانت النتائج كالآتى :

t (min)	0	4.75	10	20	35	55	00
I_2 (ml)	35.35	30.50	27.0	23.2	20.3	18.6	17.1

ما هى السرعة النوعية للتفاعل (ثابت السرعة) ؟

الحـــل

يتضح من المعادلة أن التفاعل من الرتبة الثانية . يقيس محلول اليود الكمية المتبقية من ثيوكبريتات الصوديوم أى (a - x) .

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$= \frac{1}{4.75} \left(\frac{1}{30.5} - \frac{1}{35.35} \right)$$

$$= 9.1 \times 10^{-4} \quad 1\ mole^{-1} \quad min^{-1}$$

$$= \frac{1}{10} \left(\frac{1}{27} - \frac{1}{35.35} \right)$$

$$= 9.4 \times 10^{-4} \quad 1\ mole^{-1} \quad min^{-1}$$

مسائل عامة

١ - عند تحلل مادة معينة كان التركيز الأولى ٠١, جزيجرام / لتر ووجد أن ٤ / ١ هذه الكمية تتبقى بعد ساعة من البداية احسب الكسر من المادة الأصلية الذى يتفاعل فى ١٥ دقيقة إذا علمت أن التفاعل من الرتبة الثانية وكان التركيز الأولى ٠٥, جزيجرام / لتر؟

---

٢ - التحلل المائى القاعدى لخلات الإيثيل ثنائى الرتبة وله ثابت سرعة يساوى $k = 6.5\ I\ mole^{-1}\ min^{-1}$ فإذا كان التركيز الأولى لكل من القاعدة وخلات الإيثيل هو ٠١, جزيجرام / لتر . احسب تركز خلات الإيثيل المتبقية بعد ٢٠ دقيقة؟

---

٣ - بالنسبة للتفاعل :

$$H_3 As O_4 + 3 I^- + 2 H^+ \longrightarrow H_3 As O_3 + I = H_2 O$$

كانت السرعات الأولية المقاسة عند تركيزات أولية مختلفة كما يلى :

السرعة الأولية	$C_{H_+} As O_4$	C_{H^+}	C_{H^+}
2.8×10^{-7}	0.01	0.2	0.1
5.6×10^{-7}	0.01	0.4	0.1
5.6×10^{-7}	0.02	0.2	0.1
2.8×10^{-7}	0.02	0.4	0.05
3.7×10^{-7}	0.08	.1	0.3
1.9×10^{-7}	0.04	0.1	0.”

أوجد قانون السرعة لهذا التفاعل؟

٤ - وجد أن تحلل مادة معينة يتبع تفاعلاً من الرتبة الأولى فإذا كان تحلل ٢٠٪ من المادة الأصلية يستغرق ١٥ دقيقة فاحسب :

(أ) ثابت السرعة .

(ب) الوقت اللازم لكى يتبقى ١٠٪ من المادة الأصلية غير متفاعل .

(جـ) والوقت اللازم لاستهلاك الـ ٢٠٪ الثانية من المادة الأصلية .

---

٥ - إذا كانت فترات نصف العمر لأحد التفاعلات مقاسة عند تركيزات أولية مختلفة كما يلى :

التركيز الأولى (mole/1)	0.01	0.03	0.05
$t_{1/2}$	200	200	40

أوجد رتبة التفاعل وثابت السرعة؟

---

٦ - عند تحلل الإيثيل أمين :

$$C_2H_5NH_2\,(g) \longrightarrow C_2H_4\,(g) + NH_3\,(g)$$

عند درجة ٥٠٠°م كانت النتائج كما يلى :

t (sec)	0	60	360	600	1200	1500
الضغط الكلى (mm)	55	60	79	89	102	105

ما هى رتبة التفاعل وما هو ثابت السرعة ؟

---

٧ - فى تفاعل ثنائى الجزيئية وجد أن طاقة التنشيط تساوى ٢٥ ك سعر / جزيجرام. احسب الكسر من الجزيئيات المؤثرة فى إتمام التفاعل عند ٣٠٠° مطلقة ، طبقًا لنظرية الاصطدام؟

---

٨ - وجد أن ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الأولى عند درجة ٤٠°م يساوى ثلاثة أضعاف قيمته عند درجة ١٠°م - احسب طاقة التنشيط للتفاعل؟

٩ - وجد أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النتروجين :

$$N_2O_5 (g) \longrightarrow 2\,NO_2 (g) + 1/2\ O_2 (g)$$

يمثل بالمعادلة :

$$k = 3.3 \times 10^{13}\ e^{-24700/RT}\ sec^{-1}$$

احسب $t_{2/3}$ لهذا التفاعل عند درجة ٥٠٠° مطلقة؟

١٠- إذا كانت ثوابت السرعة لتحلل N_2O_5 هي :

٤,٣٠ × ١٠^-٥ ثانيـة^-١ عند ٣٠٠° مطلقـة ، ٦,٩٧ × ١٠^٢ ثانيـة^-١ عند درجة ٥٠٠° مطلقة فأوجد :

(أ) طاقة التنشيط . (ب) عامل التردد A . (جـ) إنتروبيا التنشيط .

١١- إذا كان تحلل أحد المواد المشعة الصناعية يتبع قانونًا من الرتبة الأولى ، وله فترة نصف عمر تساوى ١٥ دقيقة . بعد كم من الزمن يتحلل ٨٠٪ من المادة الأصلية ؟

١٢- يتحلل أكسيد الإيثيلين في الحالة الغازية إلى الميثان وأول أكسيد الكربون عند درجة ٤١٤,٥°م يعطى النتائج الآتية :

t (min)	0	5	7	9	18
الضغط (mm)	116.51	122.56	125.72	128.74	141.37

اثبت أن التحلل يتبع قانونًا من الرتبة الأولى ، واحسب ثابت السرعة للتفاعل؟

١٣- عند درجة ٢٥°م كانت فترة نصف العمر لتحلل خامس أكسيد النتروجين هي ٥,٧ ساعة ولا تعتمد على التركيز الأولى . احسب :

(أ) ثابت السرعة .

(ب) الزمن اللازم لاستهلاك ٩٠٪ من المادة المتفاعلة .

١٤- يعطى الجدول الآتى نتائج التفاعل بين $Na_2S_2O_3$ ، CH_3I عند درجة ٢٥°م بوحدات تركيز معينة :

t (min)	0	4.75	10	20	35	00
$Na_2S_2O_3$	35.35	30.5	27.0	23.2	30.3	17.1
CH_3I	18.25	13.4	9.9	6.1	3.2	0

اثبت أن التفاعل ثنائى الرتبة واحسب ثابت السرعة؟

١٥- وجد أن سرعة تفاعل معين أحادى الرتبة تساوى ٢,٣ X ١٠$^{-٥}$ دقيقة$^{-١}$ ، ٣,٠٧ X ١٠$^{-٣}$ عند الدرجات ١٨٤° ، ٢٣٧°م على التوالى .

احسب طاقة التنشيط وثابت السرعة عند درجة ٣٠٧°م؟

١٦- فى التحلل المائى لحامض السلفاميك وجد أن $k = 1.16 \times 10^{-3}$ (جزيجرام/لتر)$^{-١}$ ثانية$^{-١}$ ، E = 30.500 سعر/ جزيجرام . احسب :

(أ) $F^{\neq}$. (ب) $H^{\neq}$. (جـ) $S^{\neq}$ لهذا التفاعل .

١٧- درست سرعة التحلل الحرارى للأثير فى الحالة الغازية بقياس الزيادة فى الضغط :

$$(CH_3)_2O \longrightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

ويحتوى الجدول الآتى على بعض القياسات عند درجة ٥٠٤°م وضغط أولى مقداره ٣١٢ مم :

t (sec) الزمن	390	777	1195	3155	00
الزيادة فى الضغط (mm)	96	176	250	467	619

احسب رتبة التفاعل وكذلك ثابت السرعة؟

١٨- فى تفاعل غازى بين مادتين A , B استعمل زيادة كبيرة فى تركيز A . وكانت فترة نصف العمر عند ضغوط أولية مختلفة عند درجة ٥٠°م كما يلى :

P_A (mm)	500	125	250	250
P_B (mm)	10	15	10	20
$t_{1/2}$ (min)	80	213	160	80

(أ) اثبت أن معادلة السرعة كما يلى : السرعة $= k P_A P$

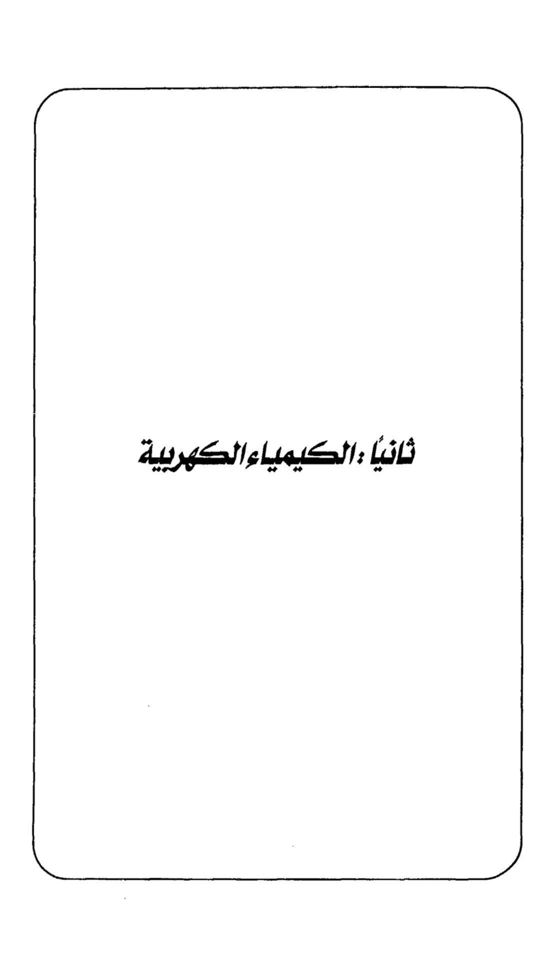
(ب) احسب ثابت السرعة بوحدات تركيز جزيجرام / لتر ووحدات زمن بالثانية ؟

١٩- فى التفاعل المتجانس لتحويل المادة A إلى المادة B عند درجة ٦٥°م كانت فترات نصف العمر للضغوط الأولية المختلفة كما يلى :

P (mm)	50	100	200	400
$t_{1/2}$ (sec)	648	450	313	222

عين رتبة التفاعل ؟

* * *



ثانيًا: الكيمياء الكهربية

الكيمياء الكهربية

الكيمياء الكهربية :

الكيمياء الكهربية بوجه عام هى دراسة التغيرات الكيميائية التى تحدث تحت تأثير الظواهر الكهربائية .

الخلايا الكهربية :

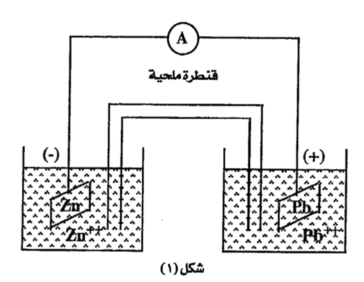
يمكن تقسيم الخلايا الكهربية إلى نوعين :

الخلايا الجلفانية وخلايا التحليل الكهربى . أما الخلايا الجلفانية فهى الخلايا التى تنتج التيار الكهربى نتيجة التفاعل الكيميائى ، أى هى الخلايا التى تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية . أما خلايا التحليل الكهربى فواضح من تسميتها أنها تعمل بحيث تحول الطاقة الكهربية إلى طاقة كيميائية ويحدث التحليل الكهربى للمحلول .

الخلايا الجلفانية :

إذا وضعت قطعة من الخارصين فى محلول من نترات الرصاص فإن الخارصين يذوب (يتأكسد) بينما يترسب الرصاص (يختزل) مع انطلاق كمية من الحرارة حسب المعادلة :

$$Zn + Pb^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Pb + cal \quad \text{.............} \quad (1)$$



شكل (١)

أما إذا وجدنا قضيبًا من الخارصين فى كأس يحتوى على محلول نترات الخارصين وقضيبًا آخر من الرصاص فى محلول من نترات الرصاص ، ثم وصلنا المحلولين بواسطة قنطرة ملحية على شكل حرف U تحتوى على محلول من نترات البوتاسيوم تكونت خلية جلفانية ، كما فى شكل (١) فإذا وصلنا الفلزين بأسلاك موصلة وأميتر على التوالى فإننا نلاحظ أن مؤشر الأميتر انحرف دلالة على سريان الكهربية فى الخلية الجلفانية ومعنى ذلك أن قضيب الخارصين يبدأ فى الذوبان بينما يترسب الرصاص على قضيب الرصاص وتنتقل بعض من أيونات النترات من محلول نترات الرصاص إلى محلول نترات الخارصين للمحافظة على التعادل الكهربى للمحلولين .

أى أنه فى هذه الحالة أيضًا يتأكسد الخارصين حسب المعادلة :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e \quad \text{.............} \quad (2)$$

كما تختزل أيونات الرصاص حسب المعادلة :

$$Pb^{++} + 2e \rightleftharpoons Pb \quad \text{.............} \quad (3)$$

فإذا جمعنا المعادلتين (2) ، (3) لحصلنا على المعادلة التالية :

$$Zn + Pb^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Pb + \text{كهرباء} \quad \text{....} \quad (4)$$

وهى تمثل التفاعل الكلى للخلية ، وهو نفس التفاعل المبين فى المعادلة (1) إلا أن الطاقة المنطلقة من التفاعل فى هذه الحالة تكون فى صورة طاقة كهربية . أى أن الخلية الجلفانية هى جهاز يمكن بواسطته تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربية .

وتتكون الخلية الجلفانية من نصفى خلية أو قطبين ، أحدهما يتم عنده تفاعل التأكسد وهو القطب السالب والثانى يتم عنده تفاعل الاختزال وهو القطب الموجب .

وتنتقل الإلكترونات خلال الأسلاك الموصلة من القطب السالب إلى القطب الموجب . ففى نفس المثال السابق كان قضيب الخارصين المغمور فى محلول نترات الخارصين هو القطب السالب وقضيب الرصاص المغمور .

خلية دانيال :

من أبسط وأقدم الخلايا الجلفانية وهى تتكون من قطب من الخارصين مغمور فى محلول كبريتات الخارصين وقطب من النحاس مغمور فى محلول كبريتات النحاس ويفصل وعاء خزفى أحد المحلولين عن الآخر (كما فى شكل ٢) وتبلغ القوة الدافعة الكهربية emf لهذه الخلية حوالى واحد فولت ويكون قطب الخارصين فيها هو القطب السالب . وقطب النحاس هو القطب الموجب . ويمكن تفسير عمل الخلية إذا اختبرنا التفاعل الأيونى عند كل قطب .

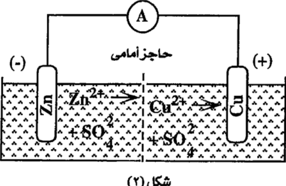
وعند انتقال القطب السالب يجرى التفاعل $Zn^{++} + 2e \rightleftharpoons Zn$

ويذوب الخارصين مكونًا أيوناته الموجبة وينطلق إلكترونان . أما عند القطب الموجب فإن أيونات النحاس تختزل إلى نحاس حسب التفاعل $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$

وبذلك يكون التفاعل الكلى للخلية هو مجموع تفاعلين الأكسدة والاختزال :

$$Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu$$

وينطلق من هذه الخلية بناء على ذلك ٢ فاراداى عندما يذوب جرام ذرة من الخارصين أو يترسب جرام ذرة من النحاس .



شكل (٢)

جهد القطب :

من المعروف أن التيار الكهربى لا ينتقل من نقطة إلى أخرى إلا إذا كان هناك فرق جهد بين نقطتين ، فمن البديهى إذن أنه لابد من وجود فرق جهد بين القطبين فى أى خلية جلفانية سد هذا الفرق فى الجهد فى الحقيقة القوة الدافعة الكهربية للخلية . ونظراً لأن القوة الدافعة الكهربية تختلف من خلية إلى أخرى فقد استنتج نرنست (Norenct) أن لكل قطب جهد معين يعرف بجهد القطب ويتوقف على نوع الفلز وتركيز المحلول وقد أوضح نرنست كيف ينشأ جهد القطب كما يلى :

عند وضع فلز ما فى محلول يحتوى على أيوناته فإن الفلز يميل إلى الذوبان فى المحلول ، وفى نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة فى المحلول إلى الترسب على سطح الفلز ، وسرعان ما تنشأ حالة اتزان بين الفلز والمحلول عندما يتساوى عدد الأيونات التى تترك سطح الفلز فى الثانية مع عدد الأيونات التى تترسب عليه .

Cu / Cu^{2+} Zn / Zn^{2+}

Cu (metal)	solution	Zn (metal)	solution
+	−	−	+
+	−	−	+
+	−	−	+
+	−	−	+
+	−	−	+
+	−	−	+
+	−	−	+
+	−	−	+
+	−	−	+

ويمكن تمثيل هذا الاتزان كالآتى :

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + ne \quad .... \quad (5)$$

فإذا كان ميل ذرات الفلز إلى التأين يفوق ميل أيوناته للتحول إلى ذرات . كما فى حالة الخارصين الملامس لمحلول من كبريتات الخارصين فنجد أن بعضاً من أيونات الفلز تنفصل منه وتتجه إلى المحلول . وبذلك يكتسب الفلز شحنة نتيجة لانتهاء بعض الأيونات عليه . ونتيجة لاختلاف الشحنة بين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد بينهما هو جهد القطب ويكون القطب فى هذه الحالة هو القطب السالب للخلية .

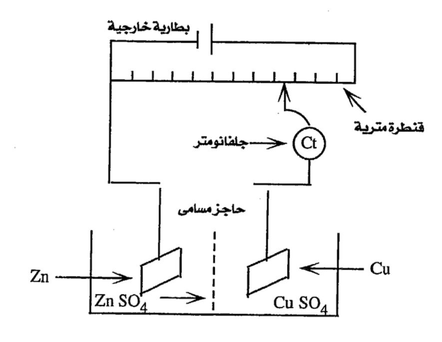
أما إذا كان ميل الأيونات للفلز للتحول إلى ذرات يفوق ميل ذراته للتحول إلى أيونات ، كما فى حالة قطب النحاس الملامس لمحلول من كبريتات النحاس ، فنجد بعض أيونات الفلز تترسب على سطحه فتكسبه شحنة موجبة بينما يكتسب المحلول شحنة سالبة ويكون القطب فى هذه الحالة القطب الموجب للخلية .

وجدير بالذكر أنه عند وضع فلز فى المحلول يحتوى على أيوناته فإن كمية الأيونات التى تنفصل منه أو تترسب عليه تكون ضئيلة جداً بحيث لا يمكن تمييزها بأدق الطرق الكيميائية ، أما فرق الجهد فيكون كبيراً بما فيه الكفاية بحيث يمكن قياسه .

الخلية العكسية وغير العكسية :

القوة الدافعة الكهربية لخلية دانيال ١,٠٩ فولت والتفاعل للخلية هو :

$$Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu \quad .... \quad (6)$$



وإذا أثرت قوة دافعة كهربية خارجية عكسية على هذه الخلية مقدارها ١,٠٩ فولت فإن التفاعل داخل الخلية يقف ، ولكن إذا زادت عن ١,٠٩ فولت يلاحظ أن التفاعل ينعكس داخل الخلية ويمثل بالمعادلة الآتية :

$$Cu + Zn^{++} \rightleftharpoons Cu^{++} + Zn \quad .... \quad (7)$$

وتسمى الخلية فى هذه الحالة بالخلية العكسية .

وإذا أثرت قوة دافعة كهربية مساوية للخلية من مصدر خارجى ، فإن التفاعل الكيميائى الذى يسرى داخل الخلية سوف يقف .

وإذا كانت القوة الدافعة الكهربية الخارجية أكبر من القوة الدافعة الكهربية للخلية ، فإن تياراً سوف يبدأ فى السريان فى الاتجاه العكسى، وبالتالى ينعكس داخل الخلية .

وأى خلية أخرى لا تفى بهذه الشروط تصبح غير عكسية ، فمثلاً الخلية الآتية : (8) .... $Zn \ H_2 \ SO_4$ aq- / Ag تعتبر خلية غير عكسية ، والتفاعل داخل الخلية هو :

$$Zn + 2H^{+} \rightleftharpoons Zn^{++} + H_2 \ (g) \quad .... \quad (9)$$

ولكن عندما تتصل الخلية بمصدر خارجى جهده أعلى من جهد الخلية فإن التفاعل يصبح :

$$2 \, Ag + 2H^{+} \rightleftharpoons 2 \, Ag^{+} + H_2 \ (g) \quad .... \quad (10)$$

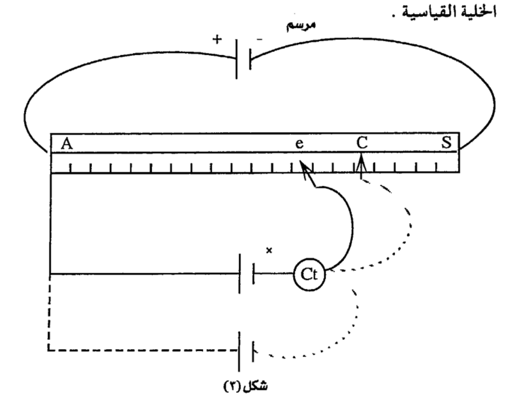
قياس القوة الدافعة الكهربية لخلية جلفانية :

لا يمكن قياس القوة الدافعة الكهربية لخلية جلفانية بواسطة فولتميتر ، لأن هذه الطريقة لا تعطى نتيجة دقيقة ، لأن التيار الذى يسحبه الفولتميتر يسبب تغيراً داخل الخلية يؤثر على قيمة الجهد المقاس .

ولقياس القوة الدافعة الكهربية الناتجة عن الخلية الجلفانية بدقة تستخدم طريقة بوجندورف . وتتكون من مركز ذى جهد كهربى ثابت بطرفى سلك متجانس القطر فقط وتوصل الخلية المراد قياس القوة الدافعة الكهربية emf لها بحيث يوصل قطبها الموجب بنفس الطرف المتصل بالقطب الموجب للمركم بينما يوصل قطبها السالب بجلفانومتر الذى ينتهى بموصل C يمكن انزلاقه على السلك كما هو واضح فى شكل (٣) وعندما لا ينحرف مؤشر الجلفانومتر فإن ذلك يعنى أن فرق الجهد بين النقطتين AC يتناسب مع القوة الدافعة الكهربية للخلية باستعمال الخلية مرة أخرى ثم خلية ويتستون (الخلية القياسية) مرة ثانية يمكن حساب القوة الدافعة الكهربية للخلية من العلاقة :

$$\frac{\text{emf of X}}{\text{emf of S}} = \frac{A\,C}{A\,C`} \quad \text{.......................} \quad (11)$$

حيث إن القوة الدافعة الكهربية للخلية القياسية معروفة وكذلك AC طول الشحنة عند استعمال الخلية المجهولة X ، AC2 هو طول السلك عند استعمال الخلية القياسية .



شكل (٣)

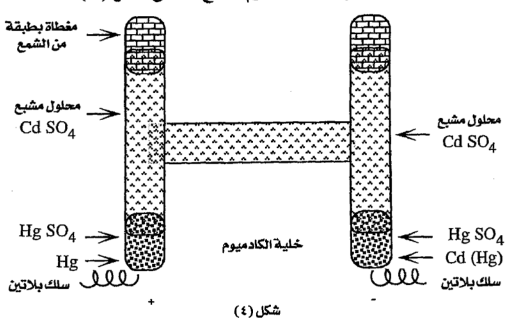
ومن القانون السابق يمكن تقدير قيمة القوة الدافعة الكهربية للخلية المجهولة X .

الخلايا القياسية :

إن دقة قياس القوة الدافعة الكهربية للخلايا الجلفانية يعتمد أساسًا على دقة القوة الدافعة الكهربية للخلايا القياسية التى تستخدم كمرجع معروف فى القياس . ومن مميزات الخلايا القياسية المستخدمة أنها خلايا عكسية وجهدها ثابت مع الزمن ولها معامل حرارى صغير ولا تسبب أى أخطاء أثناء مرور التيار الكهربى . ومن أمثلة الخلايا القياسية خلية الكادميوم أو وستون ومنها نوعان المشبع وغير المشبع ولكن النوع الشائع فى الاستعمال هو النوع المشبع .

خلية وستون أو خلية الكادميوم :

هذه إحدى الخلايا القياسية الشائعة الاستعمال وتتكون من قطب من الكادميوم المستخدم (القطب السالب) مغمور فى محلول مشبع من كبريتات الكادميوم وقطب من الزئبق (القطب الموجب) مغطى بطبقة من كبريتات الزئقوز بعدها محلول كبريتات الكادميوم المشبع كما فى شكل (٤) .



شكل (٤)

ويعبر عن هذا التركيب بالمعادلة الآتية :

$$Cd^{+} / Cd\,SO_4 \quad \text{(مشبع)}, Hg_2SO_4 / Hg^{+} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

فعند مرور التيار من هذه الخلية يذوب الكادميوم ويترسب الزئبق طبقًا لتفاعلى الأكسدة والاختزال :

عند المهبط (−) أكسدة $Cd \rightleftharpoons Cd^{++} + 2e \quad \ldots\ldots \quad (13)$

عند المصعد (+) اختزال $2Hg^{+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg \quad \ldots \quad (14)$

∴ التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (13) ، (14) :

$$Cd \rightleftharpoons Cd^{++} + 2e$$

$$2Hg^{+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$$

$$\overline{2Hg^{+} + Cd \rightleftharpoons 2Hg + Cd^{++}}$$

وهذا التفاعل يحدث عند خروج التيار الكهربى من الخلية ولكن عندما يمر تيار خارجى داخل الخلية يحدث التفاعل العكسى لها .

ومعنى ذوبان الكادميوم أنه يكون أيونات الكادميوم فى المحلول . ولما كان الأخير مشبعًا فإن أيونات الكادميوم تكون كبريتات الكادميوم التى تترسب . وبالمثل عند المصعد يترسب الزئبق نتيجة للتفاعل مع كبريتات الزئبقوز ولما كانت الأخيرة شحيحة الذوبان وعلى شكل راسب فمرور التيار يعنى أن تقل كمية الراسب وواضح أن درجة التركيب للمحلول المشبع وبذلك تظل القوة الدافعة الكهربية للخلية ثابتة عند درجة الحرارة الثابتة وهى تساوى ١,٠١٨٣ فولت عند درجة ٢٥°م .

تفاعل الخلية والقوة الدافعة الكهربية :

فى دراسة الخلايا الجلفانية يجب أن نعرف القوة الدافعة الكهربية لها والتفاعل الذى يتم عند الأقطاب وكذلك اتجاه سريان التيار الكهربى فى الخلية .

وعمومًا فإن المتطلبات الرئيسية التى يجب توافرها فى الخلية الجلفانية الناجحة هى :

١ - تتكون الخلية من نصفى خلية بحيث يحتوى كل منها على محلول وموصل كهربى (أى القطب) . وتحدث عملية أكسدة فى أحد نصفى الخلية بينما تحدث عملية اختزال فى النصف الآخر .

٢ - يكون العامل المختزل أو العامل المؤكسد فى نصفى الخلية هو القطب نفسه (كما فى خلية دانيال) ، أو غاز مكونًا لفقاقيع حول القطب (يصل القطب فى هذه الحالة كموصل فقط) ، أو مادة ذائبة فى محلول وتغمر القطب (ويعمل القطب فى هذه الحالة كموصل فقط أيضًا) . وهناك أنواع أخرى من الأقطاب يمكن استخدامها .

٣ - يكون هناك اتصال بين محاليل نصفى الخلية بطريقة ما بحيث تسمح للأيونات أن تنتقل فيما بينها . ويستخدم الوعاء الفخارى المسامى فى خلية دانيال ، كما يوجد بعض البدائل مثل : الزجاج المسامى ، الألياف المشبعة بمحلول إلكتروليتى، أو القنطرة الملحية التى يوضع فيها محلول إلكتروليتى قوى موضوع فى أنبوبة زجاجية على شكل حرف U ثم يوضع فرعي الأنبوبة فى نصفى الخلية .

ولتوضيح ذلك نفرض أن خلية جلفانية تتكون من قطب الزنك مغمور فى محلول من أيونات عندما يكون نشاط أيونات مساوية الوحدة وقطب الكادميوم المغمور فى محلول من أيوناته التى يكون نشاطها مساويا الوحدة ومن ناحية أخرى يمكن التعبير عن تركيب الخلية بالمعادلة الآتية :

$$(-)\ \frac{2e}{Zn / Zn^{++}\ (a=1)\ //\ Cd^{++}_{(a=1)} / Cd}\ (+)$$

عند درجة ٢٥°م وجد أن قوتها الدافعة الكهربية المقاسة بواسطة مقياس الجهد تساوى ٠,٣٥٩٠ فولت . ونلاحظ أن القطب الذى تتم عنده الأكسدة يكتب على اليسار بينما القطب الذى يتم عنده الاختزال يكتب على اليمين أى أن القطب السالب على اليسار والقطب الموجب على اليمين ويعنى الخط الرأسى المفرد أن القطب مفصول عن محلوله أو محلول عن آخر بينما الخطين المتوازيين فيمثلان أنبوبة الاتصال الملحية .

أما الأجزاء المؤكسدة فتوجد دائمًا فى الوسط والأجزاء المختزلة توجد فى الأطراف أو عند النهايات .

وفى معادلة (16) نجد أن قطب الزنك هو القطب السالب وتتم عنده الأكسدة ويوجد فى الطرف الأيسر من المعادلة أن تخرج منه الإلكترونات لتصل إلى القطب الموجب عن طريق الدائرة الخارجية .

وقطب الكادميوم هو القطب الموجب ويتم عنده الاختزال ويوجد فى الطرف الأيمن من المعادلة أى أنه يكتسب إلكترونات .

ولتوضيح ذلك نعبر عن تفاعل الأكسدة الذى يتم عند القطب السالب (قطب الزنك) بالمعادلة :

$$Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{++}_{(a=1)} + 2e \quad .... \quad (17)$$

وتفاعل الاختزال الذى يتم عند القطب الموجب (قطب الكادميوم) يعبر عنه بالمعادلة :

$$Cd^{++}_{(a=1)} + 2e \rightleftharpoons Cd_{(s)} \quad .... \quad (18)$$

وعند جمع معادلة (17) ، (18) ينتج أن :

$$Cd_{(s)} + Cd^{++}_{(a=1)} \rightleftharpoons Cd_{(s)} + Zn^{++}_{(a=1)} \quad .... \quad (19)$$

ومعادلة (19) تعبر عن التفاعل العام للخلية الجلفانية ، أى أن القوة الدافعة الكهربية للخلية تعتمد على التفاعل الذى يحدث عند الأقطاب وكذلك على نشاط الأيونات ودرجة الحرارة التى يتم عندها التفاعل .

العلاقة بين القوة الدافعة الكهربية للخلايا الجلفانية والطاقة الحرة ΔG :

الشغل الكهربى المبذول عن طريق الخلايا الجلفانية يصحبه انخفاض فى الطاقة الحرة للتفاعل الكيميائى الذى يتم داخلها وعندما يصل هذا الشغل إلى أقصاه تصبح الخلية الجلفانية خلية عكسية وفى هذه الحالة نجد أن الانخفاض فى الطاقة الحرة للتفاعل لابد أن يساوى الشغل الكهربى المبذول . ونعبر عن ذلك بالمعادلة الآتية :

$$\Delta G = -nEF \qquad \text{............} \qquad (20)$$

حيث إن ΔG هى مقدار التغير فى الطاقة الحرة ، n عدد الفارادات من الإلكترونات فى أى من تفاعل القطبين (عدد الفارادات من الإلكترونات فى تفاعل كل قطب متساوية بحيث تتوازى فى التفاعل الكلى) ، F الفارادای أى أن واحد فارادای أى يساوى الشحنة على كل إلكترون ، E القوة الدافعة الكهربية للخلية .

القوة الدافعة الكهربية للخلية العكسية تقدر بواسطة التغير فى الطاقة الحرة للتفاعل الكيميائى الذى يحدث داخليًا طبقًا للمعادلة السابقة . ونلاحظ أن هذه المعادلة عبارة عن حلقة وصل بين الديناميكا الحرارية والكيمياء الكهربية ، ومن خلالها أيضًا يمكن حساب التغير فى الخواص الديناميكية الحرارية للتفاعل الكيميائى الذى يحدث داخل الخلية عن طريق معرفة القوة الدافعة الكهربية .

إذا كان التفاعل الكهربى فى الخلية الجلفانية تلقائيًا عند ثبوت درجة الحرارة والضغط نجد أن التغير فى الطاقة الحرة ΔG يأخذ إشارة سالبة كذلك القوة

الدافعة الكهربية تأخذ إشارة موجبة أما إذا كان غير تلقائى فإن ΔG تأخذ إشارة موجبة والقوة الدافعة تأخذ إشارة سالبة . وفى حالة الاتزان يكون كل من $E , \Delta g$ مساويًا للصفر .

جدول (١) نوع التفاعل والعلاقة بين إشارتى $E , \Delta G$:

E	ΔG	نوع التفاعل
+	–	تلقـــائي
–	+	غير تلقـائى
صفر	صفر	اتـزان

القوة الدافعة الكهربية للخلايا الجلفانية التى نناقشها وندرسها الآن ناتجة عن التفاعلات التلقائية التى تحدث داخليًا ، وهى عبارة عن خلايا عكسية وقوتها الدافعة تأخذ إشارة موجبة . ولكى نحقق هذا الفرض نتبع التعليمات الآتية :

١ – تكتسب الخلية الجلفانية المكتسبة بشرط أن يكون القطب السالب على الطرف الأيســر والقطب الموجب على الطرف الأيمن . وبذلك تنتــقل الإلكترونات من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن خلال الدائرة الخارجية . وبذلك يكون التفاعل الذى يحدث داخل الخلية تلقائيًا والقوة الدافعة الكهربية للخلية تأخذ إشارة موجبة .

لتوضيح هذه القاعدة نأخذ المثال الآتى :

$$Zn / Zn^{++}_{(a=1)} \quad // \quad Cd^{++}_{(a=1)} \quad /Cd^{+} \quad .... \quad (12)$$

٢ - تكتب الخلية بشرط أن يكون قطب الزنك السالب على الطرف الأيسر وقطب الكادميوم الموجب على الطرف الأيمن أى أن يحدث أكسدة عند قطب الزنك - واختزال عند قطب الكادميوم . ويعبر عن التفاعل عند كل قطب والتفاعل العام للخلية بالمعادلات الآتية :

عند القطب السالب (أكسدة) $Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{++}_{(a=1)} + 2e$

عند القطب الموجب (اختزال) $Cd^{++}_{(a=1)} + 2e \quad Cd_{(s)}$

التفاعل العام للخلية $Zn_{(s)} + Cd^{++}_{(a=1)} \rightleftharpoons Zn^{++}_{(a=1)} + Cd_{(s)}$

∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى :

$E_{25°C} =$ (أكسدة) $E_{Zn}/Zn^{++} + ECd^{++}/Cd$ (اختزال)

$E_{25°C} = +0.3590$ Volt (إشارة موجبة)

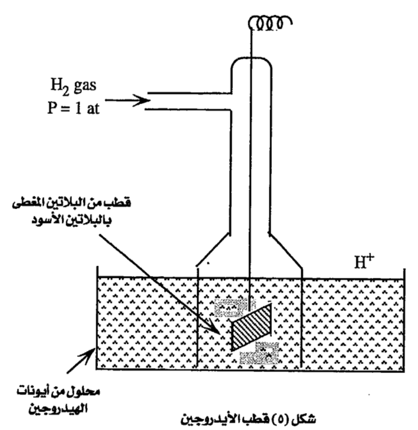
أما فى حالة عكس وضع الأقطاب فى المثال السابق نلاحظ فولت $E = -0.3590$ أى أن القوة الدافعة الكهربية تأخذ إشارة سالبة أى أن التفاعل الذى يتم داخلياً غير تلقائى .

وبالتالى لابد من عكس الأقطاب مرة أخرى لكى تصبح الخلية فى الوضع الصحيح .

تعيين جهد القطب :

تتكون الخلية الجلفانية من نصفى خلية ، كل منها يكون ما يسمى بالقطب وعلى أحد القطبين تحدث أكسدة وعند القطب الآخر يحدث اختزال . والجهدالناشئ بين القطب ومحلوله يسمى جهد القطب ، أو جهد نصفى الخلية . وبالرغم من وجود طريقة دقيقة سهلة نقياس الجهد الكلى لخلية جلفانية كاملة باستخدام مقياس الجهد ، إلا أنه لا يوجد طريقة دقيقة لقياس القطب بمفرده

وللتغلب على هذه الصعوبة اعتبر قطب الأيدروجين (شكل ٥) أساسًا لقياس قيمة الأقطاب وأعطى قيمة صفر عندما يكون ضغط غاز الهيدروجين مساويًا ١ جو ونشاط أيون الهيدروجين مساويًا أيضًا الوحدة وعند درجة ٢٥°م .



شكل (٥) قطب الأيدروجين

وتفاعل هذا القطب الهيدروجينى القياسى كجزء من الخلية الجلفانية هو :

$$H_2 \rightleftharpoons 2e^{+} \quad + 2\,e$$

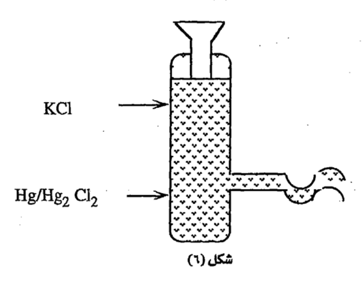
ويكون قطب الهيدروجين القطب السالب أو الموجب فى الخلية الجلفانية يعطى حسب قابلية نصف الخلية الأخرى فى اكتساب أو فقد الإلكترونات ومن الجدير بالذكر أن اعتبار جهد الهيدروجين مساويًا الصفر لا يعطى قابلية التفاعلات فى المعادلة السابقة للسريان من عدمه .

ولتعيين الجهد المجهول للقطب فى محلوله . ننشئ خلية كاملة تتكون من القطب المجهول كنصف خلية والقطب الهيدروجين القياسى كنصف الخلية الآخر . ويكون الجهد الدافع هو جهد نصف الخلية المجهولة مباشرة لأن جهد قطب الهيدروجين يساوى صفراً .

وعلى وجه العموم وجد عمليًا من الصعب تحضير قطب الهيدروجين القياسى واستخدامه فى تعيين جهد الأقطاب ولكن يستخدم لهذا الغرض أقطاب أخرى قياسية مثل أقطاب الكالوميل .

قطب الكالوميل :

يتكون قطب الكالوميل من طبقة من الزئق النقى ثم يوضع فوقها طبقة الزئبق النقى ثم يوضع فوقها طبقة من عجينة كلوريد الزئبقوز والزئبق ويغطى بمحلول كلوريد البوتاسيوم ، وكما أن جهد قطب الكالومول يتوقف على درجة تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم فى تحضير القطب ، ويوجد ثلاثة أنواع من قطع الكالوميل طبقًا لتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم فيها مثال القطب المشبع والقطب العيارى والقطب غير العيارى ولكن القطب المشبع هو أكثر الأنواع شيوعًا نظراً لسهولة تحضيره كما فى الشكل (٦) .



شكل (٦)

وجهود أقطاب الكالوميل المختلفة المقاسة على أساس مقياس قطب الأيدروجين القياسى ممثلة فى الجدول رقم (٢) ووجد أن هذه الجهود تتأثر بتغير درجة الحرارة وتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم .

جدول (٢)

جهود أقطاب الكالوميل

الإلكترود	الرمز	$E_{25°O}$	التفاعل
كولوم 0.1N	$Hg / Hg_2\ Cl_{(s)}$ KCI (0.1N)	0.3338	$Hg_2\ Cl_{2(s)} + 2e =$ $2\ Hg_{(l)} + 2Cl^-$ (0.1N)
كولوم 1N	$Hg / Hg_2\ Cl_{2(s)}$' KCI (1 N)	0.2800	$Hg_2\ Cl_{2(s)} + 2e =$ $2\ Hg_{(l)} + 2Cl^-$ (1 N)
كولوم قياسى 1	$Hg / Hg_2\ Cl_{2(s)}$' KCI, (satd)	0.2415	$Hg_2\ Cl_{2(s)} + 2e =$ $2\ Hg_{(l)} + 2Cl^-$ (setd)

ولقياس قطب الجهد المجهول فى محلوله تنشأ خلية جلفانية تتكون من القطب المجهول كنصف خلية وقطب الكالوميل كنصف الآخر وبواسطة مقياس الجهد يعين جهد الخلية مع العلم أن جهد قطب الكالوميل المستخدم معروف قيمته بالضبط .

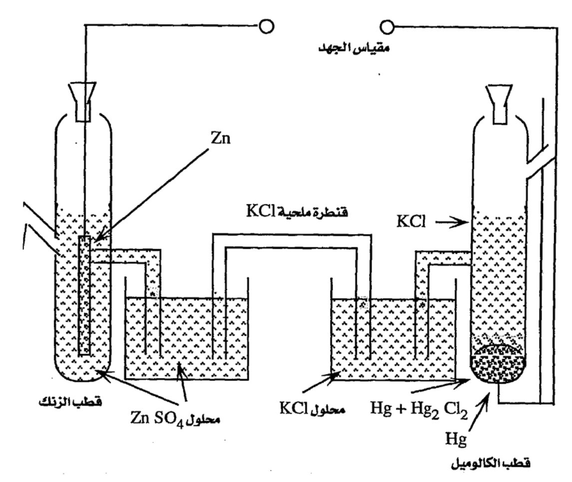
لتوضيح هذه الطريقة تستخدم خلية جلفانية تتكون من قطب الزنك وقطب الكالوميل كما فى الشكل (٧) والممثلة بالمعادلة (22) .

$$^-Zn / Zn^{++}_{(2=1)} // KCl_{(satd)}, Hg_2\ Cl_{2(S)} / Hg^+ \quad .... \quad (21)$$

توصل الخلية الجلفانية بمقياس الجهد كما فى الطريقة السابقة . ثم تعيين الجهد الكلى للخلية ومن معرفة جهد قطب الكالوميل يمكن تعيين جهد قطب الزنك .

$$E_{Cell} = E_{Zn} + E_{Calomel} \quad .... \quad (22)$$

$$E_{Zn} = E_{Cell} - E_{Calomel} \quad .... \quad (23)$$



شكل (٧) قياس جهد قطب الزنك

ومن معادلة (23) نستنتج قيمة جهد قطب الزنك .

حساب جهود الأقطاب الفردية :

تستخدم الطريقة السابقة لحساب جهود الأقطاب الفردية المختلفة مع ملاحظة وضع هذه الأقطاب بالنسبة لقطب الكالوميل بالنسبة للخلايا الجلفانية المتكونة .

ولتوضيح ذلك نأخذ المثال الأول الممثل بالخلية الآتية :

$$^{-}Cd / Cd^{++}_{(2=1)} \quad // \quad KCl_{(1 N)}, Hg_2 Cl_{2(S)} / Hg^{+} \quad .... \quad (24)$$

جهد الخلية عند درجة ٢٥ م يساوى : $E_{Coll} = 0.6830$ Volt

وجهد قطب الكالوميل عند ٢٥ م يساوى : $E_{Calomel} = 0.2800$ Volt

ونلاحظ الآتى :

١ - قطب الكادميوم يعتبر القطب السالب للخلية أى يحدث عنده أكسدة ويمثل تفاعل الأكسدة بالمعادلة :

$$Cd_{(S)} \rightleftharpoons Cd \quad + 2e \quad .... \quad (25)$$

٢ - قطب الكالوميل يعتبر القطب الموجب للخلية أى أن يحدث عنده اختزال ويمثل بالمعادلة :

$$Hg_2Cl_{2(S)} + 2\,e = 2\,Hg_{(l)} + 2\,Cl^{-}_{(In)} \quad .... \quad (26)$$

٣ - القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية تعطى بالمعادلة :

$$E_{Cell} = E_{Cd} + E_{Calomel} \quad .... \quad (27)$$

$$0.6830 = E_{Cd} + 0.2800$$

$$E_{Cd} = 0.6830 - 0.2800$$

$$E_{Cd} = 0.4030 \text{ Volt.}$$

ومما سبق نجد أن التفاعل والقوة الدافعة الكهربية عند درجة ٢٥ م لقطب الكالوميل $Cd / Cd^{++}_{(2=1)}$ تعطى بالمعادلة الآتية :

$$Cd_{(S)} \rightleftharpoons Cd^{++}_{(2=1)} + 2\,e \quad , \quad E_{25^{\circ}C} = 0.4030 \text{ Volt}$$

المثال الثانى : يمثل بالخلية التالية :

$$^{-}Hg / Hg_2 Cl_{2(S)} , KCl_{(1N)} // Cu^{++}_{(2=1)} / Cu^{+} \quad .... \quad (28)$$

وتتكون الخلية من قطب من الكالوميل العيارى وقطب من النحاس يغمر فى محلول من أيوناته التى يكون نشاطها مساوى للوحدة ولقد وجد أن القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية عند درجة ٢٥ م تساوى $E_{Cell} = 0.0570$ Volt مع العلم أن قطب الكالوميل هو القطب السالب أى أن يحدث عنده أكسدة ويمثل تفاعل الأكسدة بالمعادلة :

$$2\,Hg_{(S)} + 2\,Cl^{-}_{(In)} \rightleftharpoons Hg_2 Cl_{2(S)} + 2e \quad .... \quad (29)$$

القوة الدافعة الكهربية لقطب الكالوميل لتفاعل الأكسدة يساوى $E_{Calomel}\ 25°C = -\ 0.2800$ Volt: . تفاعل الاختزال يتم عند قطب النحاس بالمعادلة :

$$Cu^{++}_{(2=1)} + 2e \rightleftharpoons Cu_{(S)} \quad .... \quad (30)$$

وجهد قطب النحاس المغمور E^{++}_{Cu} / Cu ممكن استنتاجه من المعادلة العامة للخلية كما يلى :

$$E_{Cell} = E_{Calomel} + E^{++}_{Cu} / Cu$$

$$0.0570 = -\ 0.2800 + E_{Cu^{++}} / Cu$$

$$E_{Cu^{++}} / Cu = 0.0570 + 0.288 = 0.3370 \text{ Volt}$$

أى أن جهد قطب النحاس $Cu / Cu^{++}_{(a=1)}$ وتفاعله عند ٢٥ م يعطى بالمعادلة :

$$Cu^{++}_{(2=1)} + 2\,e \qquad Cu_{(S)} + E_{25C^{\circ}}\ Cu^{++} / Cu = -\ 0.3370 \text{ Volt}$$

حساب القوة الدافعة الكهربية للخلايا من جهود الأقطاب الفردية :

من الممكن حساب القوة الدافعة الكهربية من معرفة جهود الأقطاب المختلفة وتفاعلاتها التى تتكون منها الخلايا المختلفة عند درجة حرارة معينة .

مثال (١) :

احسب القوة الدافعة الكهربية للخلية $Cd / Cd^{++}_{(a=1)} // Cu^{++}_{(a=1)} / Cu$ مع العلم أن جهد قطب $Cd / Cd^{++}_{(a=1)}$ يساوى $E_{Cd / Cd^{++}} = 0.4030$ Volt عند ٢٥ م .

وكذلك قطب النحاس $Cu / Cu^{++}_{(a=1)}$ يساوى $E_{Cd / Cd^{++}} = - 0.337$ Volt عند ٢٥ م .

الحل

الخلية تتكون من قطب الكادميوم السالب وقطب النحاس الموجب أى أن تحدث أكسدة عند الكادميوم واختزال عند قطب النحاس ، وتفاعل الأكسدة يعطى بالمعادلة :

$$Cd_{(S)} \rightleftharpoons Cd^{+++}_{(a=1)} + 2e . E_{25°C} = 0.3370 \text{ Volt} \qquad (1)$$

تفاعل الاختزال يعطى بالمعادلة :

$$Cd^{++}_{(a=1)} + 2e = Cu_{(S)} \qquad E_{25°C} = 0.3370 \text{ Volt} \qquad (2)$$

عند جمع (1) و (2) يصبح التفاعل العام للخلية الذى يعطى :

$$Cd_{(S)} + Cu^{++}_{(a=1)} \rightleftharpoons Cd^{++}_{(a=1)} + Cu_{(S)} \qquad (3)$$

∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى مجموع جهد قطب الكادميوم وجهد قطب النحاس الممثل بالمعادلة (4) :

$$E_{Cell} = E_{Cd / Cd^{++}} + E_{Cu^{++}_{++}} / Cu \qquad (4)$$

$$E_{Cell} = 0.4030 + 0.3370Cu + 0.7400 \text{ Volt . at } 25°C.$$

مما سبق نستنتج الآتى :

١ - إذا كانت القوة الدافعة الكهربية للخلية الموجودة المحسوبة من جهود الأقطاب الفردية تعطى قيمة موجبة فإن هذا يدل على أن الخلية صحيحة وتلقائية وكذلك الأقطاب الفردية موضوعة فى أماكنها المناسبة .

٢ - أما إذا افترض أن قطب النحاس فى المثال السابق هو القطب السالب للخلية وقطب الكادميوم القطب الموجب نجد أن القوة الدافعة الكهربية المحسوبة تعطى قيمة سالبة أى الخلية غير تلقائية وكذلك وضع الأقطاب غير صحيح فى تكون الخلية أى أن تفاعل الأكسدة الذى يتم عند قطب النحاس يعطى بالمعادلة :

$$Cu_{(S)} \rightleftharpoons Cu^{++}_{(a=1)} + 2\,e\,,\quad E_{Cu/Cu^{++}} = -\,0.3370 \text{ Volt at } 25^{\circ}C$$

وتفاعل الاختزال الذى يتم عند قطب الكادميوم يعطى بالمعادلة :

$$Cd^{++}_{(a=1)} + 2\,e \rightleftharpoons Cd_{(S)}\quad E_{Cd^{++}/Cd} = -0.4030 \text{ Volt at } 25^{\circ}C$$

.·. التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع تفاعل الأكسدة والاختزال الذى يعطى بالمعادلة :

$$Cu_{(S)} + Cd^{++}_{(a=1)} \rightleftharpoons Cu^{++}_{(a=1)} = Cd_{(S)}$$

.·. القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى مجموع جهد قطب النحاس وجهد الكادميوم وتعطى بالمعادلة :

$$E_{Coll} = -\,0.3370\; -\; 0.4050\; = -\,7400 \text{ Volt.}$$

ونلاحظ أن القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية ذى قيمة سالبة والتفاعل الحادث لها عبارة عن تفاعل غير تلقاى أى أن الخلية فى وضع غير صحيح ولكى نصحح هذا الخطأ لابد أن نعكس وضع الأقطاب ثم نستنتج بعد ذلك القيمة الصحيحة لقوتها الدافعة .

ملخص القوانين التى تتحكم فى تفاعلات الخلايا الجلفانية وقوتها الدافعة الكهربية

التفاعل الذى يحدث فى الخلية الجلفانية :

١ - عبارة عن مجموع تفاعلين لقطبين فرديين ، أحدهما تفاعل أكسدة ويتم عند القطب السالب والآخر تفاعل اختزال ويتم عند القطب الموجب .

٢ - القوة الدافعة الكهربية للخلية عبارة عن المجموع الجبرى لجهد الأكسدة وجهد الاختزال .

٣ - عند كتابة الخلية لابد أن يكون القطب السالب فى الطرف الأيسر والقطب الموجب فى الطرف الأيمن ، أى أن الإلكترونات تخرج من القطب السالب إلى القطب الموجب ، ومن (١) ، (٢) نستنتج القوة الدافعة الكهربية للخلية وتفاعلاتها . وإذا كانت الخلية فى وضعها الصحيح نجد أن التفاعل يكون تلقائيًا والقوة الدافعة تأخذ إشارة موجبة .

٤ - عندما يكون افتراض الخلية الجلفانية فى وضع الخطأ ، فإننا نجد التفاعل الذى يكون بداخلها غير تلقائى وقيمة القوة الدافعة سالبة ولكى نصحح هذا الخطأ لابد أن نعكس وضع الأقطاب المكونة للخلية مع تغير إشارة جهود الأقطاب ثم نكرر البند الثانى على الوضع الجديد نجد أن الخلية تصبح فى الوضع الصحيح أى أن تفاعلها تلقائيًا وقيمتها الدافعة الكهربية تأخذ قيمة موجبة .

* * *

العلاقة بين القوة الدافعة الكهربية والخواص الديناميكية الحرارية

(التغير فى المحتوى الحرارى ΔH ، التغير فى الأنتروبيا ΔS)

إن التغير فى الطاقة الحرة ΔG لأى تفاعل كيميائى يحدث داخل الخلية الجلفانية العكسية يكون مرتبطًا بالتغير فى المحتوى الحرارى لهذا التفاعل طبقًا لمعادلة جينز همولتز :

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad P \qquad (31)$$

ومما سبق نجد أن العلاقة بين التغير فى الطاقة الحرة والقوة الدافعة الكهربية للخلية الجلفانية العكسية يعطى بالمعادلة الآتية :

$$\Delta G = - nmf \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (20)$$

إذا فاضلنا معادلة (20) بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الضغط نجد أن:

$$\left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right)_p = -nf \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \qquad (32)$$

ومن معادلة (20) ، (32) ينتج أن :

$$-nHf = \Delta H - nTf \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \qquad (33)$$

$$\Delta H = nTf \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - nHf \qquad (34)$$

$$\Delta H = nf \left(T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right) \qquad (35)$$

ومن المعادلة (35) يمكن حساب ΔH (التغير فى المحتوى الحرارى) من قيمة القوة الدافعة الكهربية للخلية (E) والمعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربية $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$.

إن قيمة ΔH تصبح بالجول عندما تكون قيمة E بالفولت ، F بالكولوم . وكذلك $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ المعامل الحرارى للقوة الدافعة بالفولت / درجة مطلقة.

مثال (١) :

احسب ΔH للتفاعل الآتى :

$$Zn_{(S)} + 2\,AgCl_{(S)} \rightleftharpoons ZnCl_2\,(0.555\,m) + 2\,Ag_{(S)}$$

حيث $E_{O^\circ C} = 1.015$ Volt بينما المعامل الحرارى للقوة الدافعة الكهربية يساوى $\left(\frac{(\partial E)_P}{\partial T^\circ}\right)_P = -4.02 \times 10^{-4}$ Volt Por k°

الحل

من التفاعل السابق نلاحظ أن ٢ فارادى ناتجة من التفاعل أى أن :

n = 2 الفارادای يساوى جول $F = 96500$ وكذلك درجة الحرارة المطلقة T تساوى $T = 273^\circ K$

$$\Delta H = nF\,(T\ \frac{(\partial E)_P}{\partial T^\circ} - E)$$

$$= 2 \times 96500\,(275 \times -7.02 \times 10^{-4} - 1.015)$$

$= -217100$ جول

$$= \frac{-217100}{4.184 \times 100}$$

$\Delta H = -51.9$ كيلو سعر

عند قياس حرارة التفاعل السابق بواسطة مقياس الحرارة وجد أنها تساوى كيلو سعر $\Delta H = 52.050$ مما سبق نلاحظ أن الحرارة الناتجة عن التفاعل والمحسوبة بواسطة القوة الدافعة الكهربية متساويين تقريباً .

إن معادلة (31) تدل بوجه عام على أن ΔG تختلف عن ΔH بالمقياس $T\left(\frac{(\partial G)_P}{\partial T^\circ}\right)$، وعند وضع معادلة (31) فى الصورة الآتية :

$$\Delta G - \Delta H = -nET\ \frac{(\partial E)_P}{\partial T^\circ} \qquad (36)$$

نجد أن ΔG لأى تفاعل كهروكيميائى تساوى ΔH عند تكون $(\frac{\partial E}{\partial T})_p$ مساوية لقيمة الصفر .

ومن القانون الثانى للديناميكا الحرارية نجد أن :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (37)$$

أى أن :

$$\Delta G - = \Delta H - T\Delta S \qquad (38)$$

ومن المعادلتين (36) ، (38) نستنتج أن :

$$- T\Delta S = - nFT (\frac{\partial E}{\partial T})_P \qquad (39)$$

$$\Delta S = nF (\frac{\partial E}{\partial T})_P \qquad (40)$$

ومن معادلة (40) يمكن حساب ΔS (التغير فى إنتروبيا التفاعل) من قيمة المجال الحرارى للقوة الدافعة الكهربية .

مثال (٢) :

احسب ΔS (التغير فى إنتروبيا التفاعل) للخلية الجلفانية التى لها التفاعل الآتى :

$$Zn_{(S)} + 2\ Ag\ Cl_{(S)} \rightleftharpoons = Zn\ Cl_2\ (0.55\ m) + 2\ AG_{(S)}$$

إذا كان المعامل الحرارى يساوى $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = - 4.02 \times 10^{-4}$

الحل

$$n = 2$$

$$\Delta S = nF (\frac{\partial E}{\partial T})_p$$

$$= 2 \times 9.6500 \times 4.02 \times 10^{-4}$$

$= - 77.59$ Joules dgree^{-1}

$$= \frac{-77.59}{4.184}$$

$\Delta S = - 18.55$ سعر

مثـال (٣) :

احسب ΔH للتفاعل الآتى :

$$Cd_{(S)} + 2\ AgCl_{(S)} = CdCl_2\ (m) + 2\ AgCl_{(S)}$$

حيث إن القوة الدافعة الكهربية للخلية عند درجة ٢٥ م تساوى :

$$E_{25^\circ C} = 0.6785 \text{ Volt}$$

والمعامل الحرارى لها يساوى :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = - 0.00065 \text{ Volt} / \partial \text{ gree}$$

الحـل

$$\Delta H = nF \left(T \frac{(\partial E)_P}{\partial T} = E \right)$$

$$\Delta H = \frac{2 \times 96500}{4.183} \left(298 (- 0.00065) - 0.6785 \right)$$

$\Delta H = - 40.08$ K. Cal.

استنتاج معادلة جهد القطب بواسطة الخواص الديناميكية الحرارية (معادلة نرنست) :

إن جهود الأقطاب الفردية والخلايا الجلفانية لا تعتمد فقط على طبيعة ونوعية الأقطاب بل تعتمد كذلك على درجة حرارة ونشاط المحاليل المستخدمة فى الخلايا الجلفانية . ويمكن استنتاج القوة الدافعة الكهربية للخلايا الجلفانية لأى تفاعل كهروكيميائى من قوانين الديناميكا الحرارية .

ويعبر عن التفاعل العام بالآتى :

$$aA + bB = cC + dD \qquad (41)$$

الذى يحدث داخل الخلية نتيجة لمرور n فارادى .

إن تغيراً فى الطاقة الحرة ΔG للتفاعل الكهروكيميائى يعتبر دالة لنشاط المواد الناتجة ونشاط المواد المتفاعلة الذى يعطى بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \qquad (42)$$

حيث إن a , s عبارة عن نشاط المواد الناتجة والمواد المتفاعلة، ΔG° التغير فى الطاقة الحرة القياسية وهى عبارة عن التغير فى الطاقة الحرة عندما يكون نشاط المواد مساوى الوحدة .

ومما سبق نجد أن :

$$\Delta G = - n E F$$

وفى الحالة القياسية تصبح المعادلة السابقة فى الصورة الآتية :

$$\Delta G^\circ = - nE^\circ f \qquad (43)$$

حيث إن E° جهد القطب القياسي وهو عبارة عن جهد القطب عندما يكون نشاط أيوناته مساوياً للوحدة .

وبالتعويض فى معادلة (42) عن $\Delta G^\circ, \Delta G$ من المعادلتين السابقتين ينتج أن :

$$- nEf = - nE^\circ f + RT \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \qquad (44)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nf} \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \qquad (45)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303\ RT}{nf} \log_{10} \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \qquad (46)$$

معادلة (45) تعطى دالة جهد القطب أو جهد الخلية الجلفانية كدالة لنشاط المواد الناتجة والمتفاعلة . ونجد أن E° ثانية عند ثبوت درجة الحرارة وهى خاصية مميزة لجهود الأقطاب والخلايا الجلفانية حيث إن القوة الدافعة الكهربية للأقطاب أو الخلايا الجلفانية تصبح فى الحالة القياسية عندما يكون نشاط المواد المتفاعلة الناتجة مساوياً للوحدة .

ومن المعادلة السابقة نجد أن E جهد القطب ، E° جهد القطب القياسى R ثابت الغازات وتأخذ القيمة 8.315 Joule , T لدرجة الحرارة المطلقة ، n عدد الإلكترونات الخارجة أو الداخلة فى التفاعل ، F الفارادای يساوى ٩٦٥٠٠ كولومب .

تعيين جهد القطب القياسى :

لتعيين الجهد القياسى للقطب . تنشأ خلية متكاملة تتكون من القطب المراد قياس جهده كنصف خلية وقطب الهيدروجين كنصف الخلية الآخر وجهد تلك الخلية يحدده مقياس الجهد مع العلم أن الجهد القياسى للهيدروجين يساوى صفراً أى أن الجهد القياسى المقاس هو الجهد القطب الآخر . ولابد أن يكون نشاط أيونات المحلول للقطب المراد قياسه مساوياً للوحدة .

تعيين جهد قطب الخارصين القياسى :

يغمر قطب الخارصين فى محلول نشاطه الوحدة من أيونات الخارصين ويتصل مع قطب الهيدروجين القياسى لعمل خلية جلفانية وتجرى التفاعل طبقاً للمعادلة التالية :

$$Zn_{(S)} + 2\,H^{+}_{(a=1)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(a=1)} + H_{2(g)} \qquad (47)$$

وجهد الخلية المقاس بمقياس الجهد = 0.76 فولت وينسب قيمة هذا الجهد للتفاعل الذى يحدث عند نصف الخلية : $Zn \rightleftharpoons Zn^{++}_{(a=1)} + 2e$

وتمثله الخلية الجلفانية :

$$Zn / Zn^{++}_{(a=1)} \quad H^{+}_{2}(S)_{(a=1)} \; / H_2(atn)_{gas} \; , Pt \qquad (48)$$

وإذا استبدلت نصف الخلية $Zn / Zn^{++}_{(a=1)}$ بنصف الخلية $Cu / Cu^{++}_{(a=1)}$ فإن مقياس الجهد يقرأ 0.134 فولت ولكن تعكس التوصيلات الموصلة لمقياس الجهد فبينما كان التيار يسرى خلال الدائرة الكهربية الخارجية من الخارصين إلى الهيدروجين فإنه فى حالة النحاس يسرى من الهيدروجين إلى النحاس لأن قطب الهيدروجين له ميل أكبر لفقد الإلكترونات عن قطب النحاس وذلك فإن تفاعل الخلية يحدث كما يلى :

$$H2(g) + Cu^{++}_{(a=1)} \rightleftharpoons 2\,H^{++}_{(a=1)} + Cu_{(S)} \qquad (49)$$

ويمثل الخلية ما يلى :

$$Pt, H_{2(g)\,Iatm} / H^{+}_{(a=1)} \; // Cu^{+}_{(a=1)} \; / Cu \qquad (50)$$

وبهذه الطريقة أمكن إيجاد جهود الأقطاب المفردة القياسية E° بترتيب يتناقص فيه قيمة الجهود بالمقارنة مع جهد قطب الأيدروجين القياسى ، ويعنى التعبير القياسى أن جميع الأيونات نشاطها مساويًا للوحدة . وكتبت تفاعلات الأكسدة للأقطاب عند درجة حرارة ٢٥ م .

والقيمة المرادفة للجهد تسمى جهد التأكسد القياسى C والتفاعلات ذات جهد التأكسد الأعلى وبالتالى ذات القابلية الأكثر لفقد الإلكترونات عن التفاعل : $H_2 \rightleftharpoons 2H^{+} + 2e$ ويوضع قبل قيمتها العلامة (+) وتلك ذات جهد التأكسد الأقل من الهيدروجين يوضع قبلها العلامة (−) ونجد أن الأقطاب مرتبة طبقًا للسلسلة الكهروكيميائى .

السلسلة الكهروكيميائية :

تقاس قابلية تفاعل القطب للسريان بقيمة جهده . وتقاس فاعلية العنصر بفاعليته للتحول للحالة الأيونية .

ويميل الفلزات لفقد الإلكترونات بحيث إنه كلما كبر جهده الأكسدة بالنسبة له كلما كان العنصر أكثر فاعلية كلما أصبح عامل مختزل . وبذا فإن العناصر بالسلسلة الكهروكيميائية مرتبة بترتيب يتناقص فيها فاعليتها أى أن السلسلة الكهروكيميائية هى عبارة عن تقييم كمى لترتيب فاعلية الفلزات . وكلما كان العنصر موجوداً فى مكان منخفض فى الترتيب كان ذلك دليلاً على أنه عامل مؤكسد .

كما أن قدرة الخارصين لفقد الإلكترونات وتكوين أيونات Zn^{2+} فى محلول أحادى النشاط مع أيوناته تقاس بقيمة الجهد 0.76 + فولت . وبالنسبة للتفاعل العكسى فإن اكتساب الإلكترونات بواسطة أيونات الخارصين Zn^{2+} لتكوين فلز الخارصين $Zn^{2+} + 2\ e = 2\ Zn\ (S)$ فإن القيمة المطلقة للجهد لا تتغير ولكن الذى يتغير هى الإشارة ويصبح مساويًا للمقدار 0.76 - فولت وتعنى القيمة السالبة للجهد أن أيونات الخارصين Zn^{2+} فيها ميل أقل لاكتساب الإلكترونات وتصبح أيونات Zn^{2+} عوامل مؤكسدة فقيرة نسبيًا أى أن معدن الخارصين يصبح عاملاً مختزلاً قويًا وعاملاً مؤكسداً ضعيفًا .

وعلى وجه العموم فإن الحالة المختزلة لعنصر يمكنها اختزال الحالة المؤكسدة لأى عنصر يليه فى السلسلة الكهروكيميائية .

ونجد أن فلز الخارصين يختزل أيونات النحاس :

$$Zn_{(S)} + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu_{(S)}$$

ولكن التفاعل العكسى لا يحدث تلقائياً لأن Cu لا يمكنه اختزال أيونات Zn^{2+} . وفى الخلايا الجلفانية نجد أن العنصر أو القطب الموجود فى أعلى السلسلة الكهروكيميائية سوف يصبح مصدراً للإلكترونات وبالتالى هو القطب السالب. بينما القطب الآخر الذى يليه فى السلسلة يصبح القطب الموجب.

وعلى وجه العموم E° بالنسبة لقطب الأكسدة نأخذ من الجدول بإشارتها كما هى بينما E° بالنسبة لقطب الاختزال لابد أن تعكس الإشارة الموجودة بالجدول .

مثال (١) :

تفاعل الأكسدة بالنسبة لقطب البوتاسيوم يعطى بالمعادلة التالية :

$$K = K^{+} + e \qquad E^\circ_{25^\circ C} = +\,2.9241 \text{ Volt}$$

أى أن E° موجب ولكن إذا كان التفاعل حدث فى الاتجاه العكسى :

$$K^{+} + e = K \qquad E^\circ_{25^\circ C} = -\,2.9241 \text{ Volt}$$

∴ القيمة المطلقة للجهد واحدة ولكن تعكس الإشارة فى الحالة الثانية .

مثال (٢) :

فى حالة النحاس نجد أن تفاعل الاختزال يعطى بالمعادلة الآتية :

$$Cu^{++} + 2e \rightleftharpoons Cu$$

$$E^\circ_{25^\circ C} = +\,0.337 \text{ Volt}$$

أى أن القيمة المطلقة للجهد القياسى ثابتة ولكن تعكس إشارتها ولكن فى حالة تفاعل الأكسدة التى تعطى بالمعادلة التالية :

$$Cu \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e$$

نجد أن :

$$E^{\circ}_{25^{\circ}C} = 0.357 \text{ Volt}$$

وهى قيمة الجهد القياسى لتأكسد قطب النحاس .

مثـال (٣) :

احسب الجهد القياسى للخلية الجلفانية الممثلة بالتفاعل الآتى :

$$- Zn(S) + Cu^{2+}_{(a=1)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(a=1)} + Cu(S) +$$

مع العلم أن :

$E^{\circ}_{Cu/Cu^{++}} = -0.3370$ Volt , $E^{\circ}_{25^{\circ}C}$ $Zn / Zn^{2+}_{(a=1)}$ =
+ 0.76108 Volt

(قيم جهود الأقطاب دائمًا توضح فى حالة الأكسدة) .

الحـل

جهد الخلية القياسى هو عبارة عن المجموع الجبرى لجهود الأقطاب أى أن :

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Zn/Zn^{++}} + E^{\circ}_{Cu^{++}/Cu}$$

فى الخلية السابقة نجد أن قطب الزنك يحدث عنده أكسدة أى أن E° للزنك لابد أن تأخذ إشارة موجبة ولكن قطب النحاس يحدث عنده اختزال وقيمة E° للنحاس تأخذ إشارة موجبة أيضًا أى أنه لابد أن تنعكس الإشارة

$$E_{Cell} = 0.7618 + 0.3370$$

$$E_{Cell} = + 1.0988 \text{ Volt}$$

تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد القطب :

فى معادلة جهد القطب (معادلة نرنست)

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303\ RT}{nF} \log_{10} \frac{a\ \text{نواتج}}{a\ \text{متفاعلات}}$$

نجد أن العامل ($\frac{2.303\ RT}{F}$) يكون مقداراً ثابتاً عند ثبوت درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل وفيه R تأخذ بالجول . F الفارادای يساوى 96500 كول .

$$\frac{2.303\ RT}{F} = (2.303 \times \frac{8.315}{96500})\ T = 1.9841 \times 10^{-4}\ T$$

ولحساب هذا المقدارفى درجات الحرارة المختلفة يوضح بجدول (٤) قيم $\frac{2.303\ RT}{F}$ فى درجات الحرارة المختلفة .

جدول (٤)

t° C	(2.303 RT) / F
0	0.054195
10	0.056180
15	0.057172
20	0.058164
25	0.059156
30	0.060148

لحساب جهد القطب بواسطة معادلة نرنست يجب أن نعرف قيمة E° لجهد القطب القياسى وكذلك قيمة نشاط المواد الناتجة والداخلة فى التفاعل الكهروكيميائى الممثلة للقطب .

مثـــال :

احسب جهد قطب الزنك $Zn / Zn^{++}_{(a=0.1)}$ طبقاً للمعادلة التالية :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{++}_{(a=0.1)} + 2e$$

حيث إن $E^{\circ}_{25^{\circ}G}$ تساوى :

$$E^{\circ}_{Zn} / Zn^{++}_{(a=0.1)} = +0.7618$$

الحل

عند تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد قطب الزنك نجد أن :

$$E_{Zn} / Zn^{++} = E^{\circ}_{Zn} . Zn^{++} + \frac{2.303\ RT}{nF} \log_{10} \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Zn}}$$

وبالنسبة لهذا التفاعل نجد أن $a_{Zn^{+}} = 0.1$, n حيث إن العامل $\frac{2.303\ RT}{F}$ يساوى 0.05916 . ويلاحظ أن نشاط الفلزات دائمًا يساوى الوحدة ، أى أن $a_{Zn} = 1$. وعند وضع هذه القيم فى المعادلة السابقة نستمد قيمة جهد الزنك .

$$E_{Zn} / Zn^{++} = 0.7618 - \frac{0.05916}{2} \log_{10} 0.1$$

$$E_{Zn} / Zn^{++} = 0.7914 \text{ Volt.}$$

وعند عكس هذا التفاعل نجد أن قطب الزنك يصبح قطبًا موجبًا أى يحدث عند اختزال ويمثل التفاعل بالمعادلة التالية :

$$Zn^{++}_{(a=0.1)} + 2e \rightleftharpoons Zn_{(S)}$$

∴ جهد قطب الزنك للاختزال يساوى :

$$E_{Zn} / Zn^{++} = E^{\circ}_{Zn} / Zn^{++} - \frac{0.05916}{2} - \log_{10} \frac{a_{Zn^{++}}}{a_{Zn^{++}}}$$

$$E_{Zn} / Zn^{++} = -0.7618 - \frac{0.05916}{2} - \log_{10} \frac{1}{0.1}$$

$$E_{Zn} / Zn^{++} = -0.7618 - 0.0296$$

$$= -0.7914 \text{ Volt .}$$

ونستنتج مما سبق أن جهد قطب الزنك فى حالة الاختزال يحتوى على نفس القيمة ولكن بإشارة عكسية .

تطبيق معادلة نرنست لحساب القوة الدافعة الكهربية للخلايا الجلفانية :

نفرض أن خلية جلفانية ممثلة بالمعادلة الآتية :

$$Zn / Zn^{++}{}_{(a_{Zn^{++}})} // Cl_{(a_{Cl^-})}, Hg_2 Cl_{2(S)} / Hg \qquad (51)$$

وتتكون من قطب الزنك وقطب الكالوميل ، حيث إن قطب الزنك هو القطب السالب للخلية أى يحدث عنده أكسدة وقطب الكالوميل هو القطب الموجب ويحدث عنده اختزال .

تفاعل الأكسدة يعطى بالمعادلة :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{++}{}_{(a_{Zn^{++}})} + 2e \qquad (52)$$

وجهد قطب الزنك يمثل بالمعادلة :

$$E_{Zn} = E^{\circ}{}_{Zn} - \frac{RT}{2F} \; Cn \; a_{Zn^{++}} \qquad (53)$$

وكذلك تفاعل الاختزال يعطى بالمعادلة :

$$Hg_2 Cl_{2(S)} + 2e = 2 \; Hg \; (l) + 2 \; Cl_{(a \; Cl^-)} \qquad (54)$$

وجهد قطب الكالوميل يمثل بالمعادلة :

$$E_{Cal} = E^{\circ}Cal - \frac{RT}{2F} \; In \; 2 \; Cl^- \quad - \qquad (55)$$

وعند جمع المعادلتين (52) ، (54) تعطى التفاعل الكلى للخلية الممثل بالمعادلة :

$$Zn + Hg_2 Cl_{2(S)} = Zn^{++}{}_{(aZn^{++})} + 2 \; Hg_{(l)} + 2 \; Cl^{++}{}_{(aCl^-)} \qquad (56)$$

وبالمثل عند جمع المعادلتين (53) ، (55) ينتج القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E_{Cell} = E_{Zn} + E_C$$

$$E_{Cell} = (E^{\circ}Zn - \frac{RT}{2F} In\ aZn^{++}) + (E^{\circ}Cal - \frac{RT}{2F} In\ a^{2}_{Cl})$$

$$= (E^{\circ}_{Zn} + E^{\circ}_{Cal}) - \frac{RT}{2F}\ In (a_{Zn^{++}}\, a^{2}_{Cl^-}) \quad (57)$$

وحيث إن E°_{Cell} القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية عبارة عن المجموع الجبرى للجهود القياسية لقطب الزنك وقطب الكالوميل .

$$E^{\circ}_{Cell} = E^{\circ}_{Zn} + E^{\circ}_{Cal} \quad (58)$$

وعند وضع معادلة (58) فى معادلة (57) ينتج معادلة القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E_{Cal} = E^{\circ}_{Cal} - \frac{RT}{2F}\ In (a_{Zn^{++}} . a^{2}_{Cl^-}) \quad (59)$$

وعند معرفة E°_{Cell} عند درجة حرارة معينة ونشاط أيونات الزنك والكلوريد يمكن حساب القوة الدافعة الكهربية للخلية طبقًا للمعادلة (59) . وإذا كان الجهد القياسى لقطب الزنك فى تفاعلات الأكسدة السابقة عند درجة ٢٥ م يساوى $E^{\circ}_{Cell} = + 0.2680$ Volt . وبالتالى نجد أن الجهد القياسى للخلية يساوى المجموع الجبرى لجهود القطبين .

$$E^{\circ}_{Cell} = 0.7618 + 0.2680$$

$$= 1.0298 \text{ Volts}$$

ومن معرفة قيمة E°_{Cell} ونشاط أيونات الزنك الذى يساوى ($a\ Ezn^{++} = 0.1$) والكلوريد الذى يساوى $a_{Cl^-} = 0.2$ يمكن حساب القوة الدافعة للخلية طبقًا لمعادلة (59) .

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \frac{RT}{2F}\ In\ a_{Zn^{++}} .\ a^{2}_{Cl^-}$$

$$= 1.0298 - \frac{0.05916}{2}\ \log_{10} (0.1) (0.2)^2$$

$$= 1.0298 + = 1.1005 \text{ Volts.}$$



ويمكن الوصول إلى نفس النتيجة بجمع المعادلتين (52) ، (54) .

لإيجاد التفاعل الكلى للخلية :

$$Zn + Hg_2 Cl_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2\,Hg + 2\,Cl^-$$
$$(0.1) \qquad (0.2)$$

وبتطبيق معادلة نرنست على تلك المعادلة ينتج :

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} \ In \ \frac{0.05916}{8} \ \log x\ 0.1)\ x\ (0.2)_2$$

وهى نفس النتيجة السابقة التى حصلنا عليها بتطبيق معادلة نرنست على كل قطب على حدة ثم جمعهما لإيجاد الجهد الفعلى للخلية .

جهود الأقطاب القياسية وثوابت الاتزان :

إن جهود الأقطاب القياسية والقوة الدافعة الكهربية للخلايا الجلفانية تستخدم فى الحصول على ثوابت الاتزان . ومما سبق نجد أن ΔG° لأى تفاعل كهروكيميائى يعطى بالعلاقة الآتية :

$$\Delta G^{\circ} = anE^{\circ} F \qquad (43)$$

وكذلك ΔG° مرتبطة مع ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائى طبقًا للمعادلة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = - RTInk_a \qquad (60)$$

ومن المعادلتين السابقتين (43) ، (60) ينتج أن :

$$- nE^{\circ}F = - RTInK_a$$

$$\therefore E^{\circ} = \frac{RT}{2F} In\ K_a$$

من معادلة (61) يستنتج الآتى :

(أ) يمكن حساب ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائى عند معرفة قيمة E° للخلية .

(ب) يمكن حساب القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية عند معرفة ثابت الاتزان .

مثال (١) :

عند اختزال أيونات القصدبروز Sn^{2+} بواسطة الثاليوم Tl نجد أن E° للخلية تساوى $E°Cell = + 0.196$ Volt عند درجة ٢٥ م . احسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل ؟

الحل

التفاعل العام للخلية :

$$\frac{1}{2} Sn^{++} + Tl = \frac{1}{2} Sn + Tl^{+}$$

عند تطبيق معادلة (١) نجد أن :

$$E° = \frac{RT}{2F} \ln K_a$$

$$0.196 = \frac{0.05916}{1} \log_{10} K_a$$

$$\log K_a = \frac{0.196}{0.05916}$$

$$K_a = 2 \times 10^{3}$$

ولكن K_a لهذا التفاعل تساوى :

$$K_a = \frac{aTl^{+}}{a^{1/2}_{Sn^{++}}}$$

مثال (٢) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتى :

$$2 Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2 Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

حيث إن E° لتفاعل الأكسدة تساوى $E°_{Sn^{++}} / Sn^{4+} = - 0.15$ Volt عند درجة ٢٥ م وكذلك E° لتفاعل الاختزال تساوى $E° Fe^{3+} / Fe^{2+} = 0.701$ Volt عند نفس الدرجة .

الحل

تفاعل الأكسدة : $Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$

تفاعل الاختزال : $2Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons 2e^{2+}$

التفاعل العام للخلية يساوى مجموع تفاعلين الأكسدة والاختزال :

$$Sn^{++} + 2Fe^{+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 3n^{4+}$$

∴ القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية يساوى مجموع جهود الأكسدة والاختزال :

$$E^{\circ}_{Cell} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn^{4+}}$$

$$E^{\circ}_{cell} = 0.771 - 0.13 = +0.617$$

ونجد أن n فى التفاعل تساوى $n = 2$

عند تطبيق المعادلة (61) ينتج أن :

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.05916}{2} \log^{10} K_a$$

$$\log K_a = \frac{2 \times E^{\circ}_{Cell}}{0.05916} = \frac{2 \times 0.617}{0.05916} = 20.86$$

$$K_a = 70.2 \times 10^{20}$$

ولحساب ثابت الاتزان للتفاعلات الكهروكيميائية فى الخلايا الجلفانية يجب اتباع الخطوات الآتية :

١ - يقسم التفاعل الذى يحدث فى الخلية إلى تفاعلين . تفاعل الأكسدة وتفاعل الاختزال بشرط أن يكون عدد الإلكترونات التى تخرج من الأكسدة مساويًا لعدد الإلكترونات التى تنفصل فى تفاعل الاختزال .

٢ - التفاعل العام للخلية يساوى المجموع الجبرى لتفاعل الأكسدة والاختزال .

٣ - الجهد القياسى للخلية يساوى المجموع الجبرى لجهود الأقطاب القياسية المكونة لها .

٤ - تطبيق المعادلة (61) لحساب ثابت الاتزان .

مثال (٣) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل الآتى :

$$2\,MnO_4^- + 6\,H^+ + 5\,H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

حيث إن E° للأكسدة تساوى $E^\circ = 0.49$ Volt وكذلك E° للاختزال تساوى $E^\circ = 1.51$ عند درجة ٢٥ م .

الحل :

تفاعل الأكسدة : $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2\,CO_2 + 2\,H^+ + 2e$

$E^\circ_{25} = 0.49$ Volt

تفاعل الاختزال : $MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e \rightleftharpoons Mn^{++} + 4\,H_2O$

$E^\circ_{25} = 1.51$ Volt

وحيث إن الإلكترونات غير متساوية فى معادلات الأكسدة والاختزال إذا لابد أن نضرب معادلة الأكسدة فى 5 ومعادلة الاختزال فى اثنين لكى يكون عدد الإلكترونات الخارج والداخل فى التفاعلات الكهروكيميائية واحداً .

$$5\,H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 10\,CO_2 + 10\,H^+ + 10\,e$$

$$16\,H^+ + 2\,MnO_4^- + 10\,e \rightleftharpoons 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O$$

وبجمع المعادلتين السابقتين ينتج التفاعل العام للخلية :

$$5\,H_2C_2O_4 + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \rightleftharpoons 2\,Mn^{++} + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

والجهد القياسى فى الخلية عبارة عن مجموع الجهود القياسية للأكسدة والاختزال

$$E^\circ_{Cell} = Eo_{xid} + E_{Red}$$

$$= 0.49 + 1.51 = 2\ Volt$$

وعدد الإلكترونات n يساوى اثنين : $E^\circ_{Cell} = \frac{RT}{nF} \ln K_a$

وكذلك : $\log 10\ K_a = \frac{2 \times 10}{0.05916}\ 338$

أنواع الأقطاب

إن التفاعلات الكهروكيميائية التى تحدث داخل الخلايا الجلفانية تحتوى على أنواع مختلفة من الأقطاب . ويتوقف نوع الأقطاب المستخدمة لتكوين خلية ما على الغرض المستعمل من أجله تلك الخلية . وعلى وجه العموم فإن الأقطاب المستعملة فى الخلايا المختلفة تنقسم إلى سبعة أنوع :

١ - الأقطاب المعدنية المغموسة فى محلول من أيوناتها .

٢ - الأقطاب المملغمة .

٣ - الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية .

٤ - الأقطاب الغازية .

٥ - الأقطاب المعدنية التى تحتوى على أملاحها الشحيحة الذوبان .

٦ - الأقطاب المعدنية التى تحتوى على أكاسيدها الشحيحة الذوبان .

٧ - أقطاب الأكسدة والاختزال .

وفيما يلى سوف نستعرض كل نوع على حدة :

١ - الأقطاب المعدنية المغموسة فى محلول من أيوناتها

إن أقطاب هذا النوع تحتوى على الفلزات التى تكون فى حالة اتزان مع محاليل من أيوناتها . ومن أمثلة هذا النوع أقطاب : الزنك ، الكادميوم ، النحاس التى تكون فى حالة اتزان مع أيوناتها .

التفاعل العام لأقطاب هذا النوع يمثل بالمعادلة الآتية :

$$M \rightleftharpoons M^{+n} + ne \qquad (1)$$

وجهد هذه الأقطاب يعطى بالصورة العامة (حسب معادلة نرنست) .

$$E_M = E^\circ_M - \frac{RT}{nF} \quad \text{In}\, a_M^{+n}$$

(حيث إن : ($a_M = 1$))

وكل قطب من هذه الأقطاب يكون فى حالة اتزان مع أيوناته وجهد كل قطب يتوقف على نشاط أيوناته الموجودة معه فى المحلول .

مثال (١) :

قطب الزنك : $Zn / Zn^{++}_{(a_{Zn^{++}})}$

التفاعل الذى يحدث عند غمس قطب الزنك فى محلول من أيوناته عند درجة ٢٥ م يمثل بالآتى :

$$Zn \rightleftharpoons An^{++}_{(a_{Zn^{++}})} + 2e \qquad (3)$$

وجهد القطب يعطى بالمعادلة :

$$E_{ZN/ZN^{++}} = E^{\circ}_{ZN/ZN^{++}} - \frac{RT}{2F} \ In \ a_{ZN^{++}} \qquad (4)$$

مثال (٢) :

قطب الفضة : Ag / Ag

التفاعل الذى يحدث عند غمس قطب الفضة فى محلول من أيونات الفضة يعطى بالمعادلة الآتية :

$$Ag \rightleftharpoons Ag^{+}_{(a_{Ag^{+}})} + e \qquad (5)$$

∴ جهد قطب الفضة يمثل بالمعادلة الآتية :

$$E_{Ag} / Ag^{+} = E^{\circ}_{Ag} / Ag^{+} - \frac{RT}{2F} \ In \ a_{Ag}{}^{+} \qquad (6)$$

٢ - الأقطاب الملغمة

القطب الملغم عبارة عن محلول من المعدن النقى فى الزئبق . ومن مميزات هذا القطب :

١ - إنه أنشط من القطب الفلزى النقى ويحدث الاتزان مع أيوناته ويعتبر هذا القطب عكسيًا بالنسبة لأيوناته الموجودة معه فى المحلول .

٢ - نجد أن بعض الفلزات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم يكون نشاطها فى المحاليل المائية كبيراً جداً ولذلك من الصعب عمل قياسات عليها وهى فى حالتها النقية ولكن عند ملغمتها نجد أن نشاطها يصبح متوسطًا وبالتالى يمكن استخدامها فى المحاليل المائية .

٣ - إن الأقطاب المعدنية تعطى نتائج شاذة عندما تحتوى على نسبة قليلة من الشوائب ولكن عند ملغمتها تعطى نتائج أفضل .

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب الملغمة قطب الرصاص الملغم .

ويتكون القطب من ملغم الرصاص Pb (Hg) المغموس فى محلول من أيونات الرصاص ويعبر عن القطب بالرمز :

$$Pb_{(a_{pb})}\,(Hg) \,/\, Pb^{++}_{(aPb^{++})}$$

والتفاعل الذى يحدث عند هذا القطب يمثل بالمعادلة :

$$Pb\,(\,Hg\,) \rightleftharpoons Pb^{++}_{(aPb^{++})} + 2\,e \qquad (7)$$

وجهد القطب الملغم E_a يعطى :

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2\,P}\ \text{In}\ \frac{a_{Pb^{++}}}{a_{Pb}} \qquad (8)$$

حيث إن :

قطب الجهد الملغم = E_a

جهد قطب الرصاص القياسى = E°_{Pb}

نشاط أيونات الرصاص = $a_{Pb}{}^{++}$

نشاط معدن الرصاص = a_{Pb}

الموجـود فى الملغـم

ولا يساوى الوحدة .

ملحوظة : نشـاط الفلزات النقـيـة يساوى الوحـدة ما عـدا نشـاط المعـادن الملغمة ويمكن كتابة معادلة (6) على النحو التالى :

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F}\left(\ln a_{Pb^{++}} + \ln \frac{1}{a_{Pb}}\right)$$

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F}\ln a_{Pb^{++}} - \frac{RT}{2F}\ln \frac{1}{a_{Pb}}$$

$$= \left(E^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Pb}\right) - \frac{RT}{2F}\ln a_{Pb^{++}}$$

$$= E^\circ_a - \frac{RT}{2F}\ln a_{Pb^{++}} \qquad (9)$$

والقيمة E°_a جهد القطب القياسى الملغم الرصاص وتساوى :

$$E^\circ_a = \left(E^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Pb}\right)$$

ولتقدير $E^\circ_{Pb/Pb^{++}}$ قيمة (الجهد القياسى لقطب الرصاص) تتبع الطريقة الآتية :

تقاس بالقوة الدافعة الكهربية لخلية مكونة من قطبين أحدهما من الرصاص والآخر قطب الرصاص الملغم ويغمس القطبان فى محلول من أيونات الرصاص الذى يحتوى على نفس الترتيب :

(i) جهد قطب الرصاص النقى :

$$E_{pb/Pb^{++}} = E^\circ_{Pb/Pb^{++}} - \frac{RT}{2F}\ln a_{Pb^{++}} \qquad (10)$$

(ii) جهد قطب الرصاص الملغم :

$$E_a = E^\circ_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \qquad (11)$$

(iii) القوة الدافعة الكهربية للخلية الفرق بين الجهدين وتعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Pb} - E_a \qquad (12)$$

بالتعويض عن قيم E_a , E_{Pb} بالمعادلتين 11, 10 ينتج أن :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Pb/Pb^{++}} = \frac{RT}{2F} \ln_{Pb^{++}} - E^\circ_a + \frac{RT}{2F} \ln a \qquad (13)$$

$$E_{Cell} = E^\circ_{Pb/Pb^{++}} - E^\circ_a \qquad (14)$$

$$E^\circ_{Pb/Pb^{++}} = E_{Cell} + E^\circ_a \qquad (15)$$

لقد وجه العالم جارمودى عند استخدام الطريقة السابقة أن جهد القطب القياسى الملغم بالرصاص $Pb (Hg) / Pb^{++}$ يساوى 0.1207 Volt عند درجة ٢٥ م وكذلك القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.0058 Volt . ثم استنتج قيمة جهد الرصاص القياسى طبقًا لمعادلة (15) عند درجة ٢٥ م .

$$E^\circ_{Pb/Pb^{++}} = E_{Cell} + E^\circ_a$$

$$= 0.0058 + 0.1207$$

$$= 0.1265 \text{ Volt}$$

٣ - الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب قطب اليود الصلب المغموس فى محلول من أيونات اليود الموجودة فى حالةالإنزان وكذلك قطب البروم السائل المغموس فى أيونات البروميد . ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتها . وتتكون هذه الأقطاب من وعاء زجاجى فى أسفله طبقة مكثفة من المادة غير المعدنية وغير الغازية ويوضع الوعاء فى محلول من أيونات هذه الأقطاب ويتصل بأسفل الوعاء الزجاجى سلك من البلاتين الذى يمتد حتى القمة لكى يتصل بالدائرة الخارجية .

قطب اليود :

يغمس اليود فى محلول من أيوناته ونجد هذا القطب عكسى بالنسبة لأيوناته والتفاعل الذى يحدث عند هذا القطب يعبر عنه :

$$^{1}/_{2}\, I_{2(S)} + e = I^{-}_{(a_{I^-})} \qquad (16)$$

جهد قطب اليود يعطى بالمعادلة :

$$E_{I_2} / I^- = E^{\circ}_{I_2} - \frac{RT}{F} \ln (a_{I^-}) \qquad (17)$$

حيث إن $a^{1/2}_{I_{2(S)}}$ تساوى الوحدة .

قطب البروم :

يغمس البروم السائل فى محلول من أيوناته حيث إن هذا القطب عكسى لأيونات البروميد ويمثل تفاعل هذا القطب :

$$^{1}/_{2}\, Br_2\,(l) + e \rightleftharpoons Br^{-}_{(a_{Br^-})} \qquad (18)$$

جهد قطب البروم يعطى بالمعادلة :

$$E_{Br_2} / Br^- = E^{\circ}_{Br_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-} \qquad (19)$$

حيث $a^{1/2}_{Br_2}$ تساوى الوحدة ونجد أن E° لهذه الأقطاب .

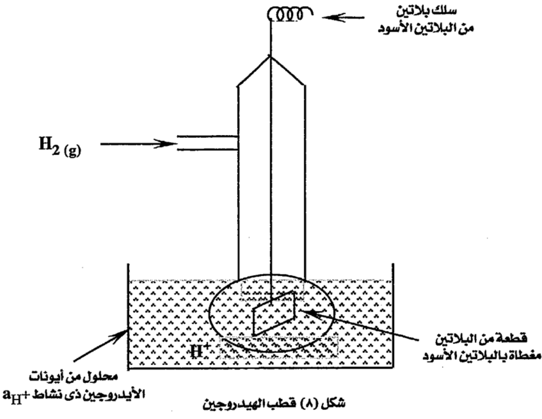
٤ - الأقطاب الغازية

الأقطاب الغازية تتكون من فقاقيع الغاز حول سلك أو طبقة رقيقة من البلاتين المغطى بطبقة البلاتين الأسود المغموس فى محلول من أيونات الغاز . ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتها الموجودة فى المحلول ما عدا قطب الأكسجين الذى يكون عكسيًا بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل .

(i) قطب الهيدروجين : $Pt, H_{2\,(g\,,\,P\,atm)} / H^+ (a_{H^+})$

يعتبر قطب الهيدروجين من أفضل الأمثلة للأقطاب الغازية وهو قطب عكسى لأيونات الهيدروجين - ويتكون من صفيحة رقيقة من معدن البلاتين المغطاة بطبقة رقيقة من البلاتين الأسود ويلامسها غاز الهيدروجين ثم يغمس فى

محلول من أيونات الهيدروجين . ويوجد أشكال كثيرة لقطب الهيدروجين ولكن أكثرها شيوعًا الموجود فى الشكل (٨) .



شكل (٨) قطب الهيدروجين

تفاعل قطب الهيدروجين :

$$\frac{1}{2} H_2 (g, P_{H2}) = H^-_{(a_{H^+})} + e \qquad (20)$$

وجهد قطب الهيدروجين يقدر بالجهد القياسى لقطب الهيدروجين ونشاط أيونات الهيدروجين ويعطى بالمعادلة :

$$E_{H_2} = E^\circ_{H_2} - \frac{RT}{F} \ \text{In} \ \frac{a_H^+}{P^\circ{}_{H_2}^{1/2}} \qquad (21)$$

وحيث إن $E^\circ_{H_2}$ الجهد القياسى لقطب الأيدروجين عندما يكون ضغط الغاز (جوى ونشاط أيونات الهيدروجين تساوى الوحدة) يساوى الصفر . فإن المعادلة (21) تؤول إلى :

$$E_{H_2} = - \frac{RT}{F} \ In \ \frac{a_H^{+}}{P^{\circ}{}_{H_2}^{1/2}} \qquad (22)$$

$$= \frac{RT}{F} \ In \ a_H + \ + \ \frac{RT}{F} \ In \ P_{H_2}^{1/2} \qquad (23)$$

وعندما يكون ضغط غاز الأكسجين يساوى ١ جوى = $P_{H_2}^{1/2}$ وبالتالى

$$In \ P_{H_2}^{1/2} = Zero$$

∴ معادلة (23) تؤول إلى :

$$E_{H_2} / H + = - \frac{RT}{F} \ In \ a_H + = (\frac{RT}{F} \ x \ 2.303) \ P_H \qquad (24)$$

ونجد أن جهد قطب الأيدروجين فى معادلة (24) يعتمد فقط على نشاط أيونات الهيدروجين الموجودة فى المحلول أى الرقم الهيدروجينى (PH) .

(ii) ***قطب الكلور :*** $Pt, Cl_2 \ (g, PCl_2 \ in \ atm) / Cl^-_{(aCl^-)}$

قطب الكلور مثل قطب الهيدروجين فى سلوكه فهو قطب عكسى بالنسبة لأيوناته ويعبر عن تفاعل الاختزال بالنسبة لقطب الكلور الممثل بالآتى :

$$1/2 \ Cl_2 \ (g, PCl_2) + e = Cl^-_{(aCl^-)} \qquad (25)$$

جهد قطب الكلور يعطى بالمعادلة :

$$E_{Cl_2} = E^{\circ}{}_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ In \ \frac{a_{Cl}^{-}}{P_{Cl_2}^{1/2}} \qquad (26)$$

ونجد أن E_{Cl_2} / Cl لا تساوى الصفر بل تساوى 1.2595 عند درجة ٢٥ م .

(iii) ***قطب الأكسجين :*** $Pt \ , O_2 \ (g \ , P_{O_2}) / OH^-_{(a_{OH^-})}$

تفاعل قطب الأكسجين هو تفاعل اختزال وهو قطب عكسى بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل ويمثل بالتفاعل الآتى :

$$1/2 \ O_2 + H_2 O + 2 e \rightleftharpoons 2 \ OH_{(a_{OH})} \qquad (27)$$

وجهد قطب الأكسجين يعطى بالمعادلة :

$$E_{O_2} = E^{\circ}{}_{O_2} - \frac{RT}{F} \ In \ \frac{a_{OH^-}}{F_{C_2}^{1/2}} \qquad (28)$$

٥ - أقطاب الفلزات المغطاة بطبقة من أحد أملاحها شحيحة الذوبان

تضمن أقطاب بعض الفلزات المغطاة بطبقة من أحد أملاحها شحيحة الذوبان ويغمس فى محلول من أحد الأملاح المشترك مع الملح الشحيح الذوبان فى شقه الحامضى من أقطاب الكالوميل (الكالوميل هو الاسم التجارى الذى يطلق على ملح كلوريد الزئبقوز $Hg / Hg_2 Cl_{2(S)}$, KCl ، وقطب الفضة المغطى بطبقة من كلوريد الفضة المغموس فى كلوريد البوتاسيوم $Ag / Ag Cl_{(S)}$, KCl وقطب الرصاص المغطى بطبقة من كبريتات الرصاص المغموس فى محلول من كبريتات البوتاسيوم $Pb / Pb SO_{4(S)}$, $K_2 SO_4$ وغيرها من الأقطاب الأخرى . ويسلك هذا النوع من الأقطاب مسلكًا عكسيًا بالنسبة للأيونات السالبة وهى بذلك تعتبر أكثر فاعلية ودقة من أقطاب اللافلزات .

مثال (١) :

قطب $Ag / AgCl_{(S)}, Cl^-$ كمثال لقطب عكسى لأيونات الكلوريد ، ويتم التفاعل على خطوتين :

$$Ag_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+ + e \qquad (29)$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(S)} \qquad (30)$$

∴ التفاعل العام للقطب يعبر عن مجموع المعادلتين السابقتين :

$$Ag_{(S)} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(S)} + e \qquad (31)$$

وجهد هذا القطب يعبر عنه بالمعادلة الآتية :

$$E_{Ag / AgCl / Cl^-} = E^\circ_{Ag / AgCl / Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}} \qquad (32)$$

مثال (٢) :

قطب الكالوميل : $Hg / Hg Cl_{Hg}$, Cl^- وهو قطب عكسى لأيونات الكلوريد حيث التفاعل هو :

$$2 Hg_{(l)} = Hg_2^{++} + 2e \qquad (33)$$

ثم يتبع ذلك التفاعل التالى :

$$Hg_2^{++} + 2\,Cl^- = Hg_2\,Cl_{2(S)} \qquad (34)$$

والشغل العام للقطب عبارة عن مجموع هاتين المعادلتين السابقتين :

$$2\,Hg_{(l)} + 2\,Cl^- = Hg_2\,Cl_{2(S)} + 2\,e \qquad (35)$$

ويكون جهد هذا القطب معبراً عنه بالمعادلة الآتية :

$$E_{Hg} / Hg_2\,Cl_{2(S)} = E^{\circ}{}_{Hg} / Hg_2\,Cl_2 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl}} \qquad (36)$$

مثـال (٣) :

قطب SO_4 $Pb / Pb\,SO_{4(S)}$ وهذا القطب عكسى بالنسبة لأيونات وتفاعل هذا القطب يمثل بالآتى :

$$Pb_{(S)} + SO_4^{--} = Pb\,SO_4 + 2\,e \qquad (37)$$

وجهد القطب يعطى بالمعادلة :

$$E_{Pb} / Pb\,SO_4 - E^{\circ}{}_{Pb} / Pb\,So_4 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{SO_4^{--}}} \qquad (38)$$

مثـال (٤) :

قطب Br^- , $Ag / AgBr_{(s)}$ وهذا القطب عكسى بالنسبة لأيونات البروميد وتفاعل القطب يمثل بالآتى :

$$Ag_{(S)} + Br^- \rightleftharpoons Ag\,Br_{(S)} + e \qquad (39)$$

وجهد القطب يعطى بالآتى :

$$E_{Ag} / AgBr = E^{\circ}{}_{Ag} / AgBr - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Br^-}} \qquad (40)$$

وجميع هذه الأقطاب يعبر عنها بتفاعلات الأكسدة .

٦ - الأقطاب المعدنية التى تحتوى على أكاسيدها شحيحة الذوبان

هذا النوع من الأقطاب يشبه الأقطاب المعدنة التى تحتوى على أملاحها شحيحة الذوبان ولكن فى هذه الحالة نجد أن الفلز يغطى بطبقة من أكسيده والذى يسلك مسلكًا عكسيًا بالنسبة لأيونات الهيدروجين H^+ أو أيونات الهيدروكسيل OH^- ومن أهم هذه الأقطاب قطب الأنتيمون وهو يتكون من فلز الأنتيمون المغطاة بطبقة من ثالث أكسيد الأنتيمون وهى ناتجة من أكسدة الأنتيمون بواسطة الأكسجين ويرمز لقطب الأنتيمون بالرمز :

$$Sb / Sb_2 O_{3(S)} , OH^-_{(a_{OH^-})}$$

١ - تفاعل قطب الأنتيمون $Sb / Sb_2 O_3 , OH^-_{(a_{OH^-})}$ العكسى بالنسبة لأيونات الهيدروكسيد OH^-

$$2 sb + 6 OH^- \rightleftharpoons Sb_2 O_{3(S)} + 3 H_2 O_{(l)} + 6 e \qquad (41)$$

وجهد هذا القطب يعطى بالمعادلة :

$$E_{Sb} / Sb_2 O_3 = E^\circ_{Sb} / Sb_2 O_3 - \frac{RT}{6F} \ In \ \frac{1}{a^-_{OH^-}} \qquad (42)$$

$$= E^\circ_{Sb} / Sb_2 O_3 - \frac{RT}{F} \ In \ \frac{1}{a_{OH^-}} \qquad (43)$$

٢ - تفاعل قطب الأنتيمون $Sb / Sb_2 O_3 , H^+_{(aH^+)}$ العكسى بالنسبة لأيونات H^+ يمثل بالمعادلة :

$$2 Sb_{(S)} + 3 H_2 O_{(l)} = Sb_2 O_3 + 6 H^+ + 6 e \qquad (44)$$

وجهد القطب العكسى بالنسبة لأيونات H^+ يعطى بالمعادلة :

$$E_{Sb} = E^{\circ\backprime}_{Sb} - \frac{RT}{6F} \ In \ a^6_{H^+} \qquad (45)$$

$$E_{Sb} = E^\circ_{Sb} - \frac{RT}{F} \ In \ a^6_{H^+}$$

ويوجد علاقة بين $E^{\circ\backprime}_{Sb}$, E°_{Sb} يعطى بالمعادلة التالية :

$$E^\circ_{Sb} = E^\circ_{Sb} - \frac{RT}{F} \ln \quad K_w \qquad (46)$$

ونجد أن K_w عبارة عن الحاصل الأيونى علمًا بأن E°_{Sb} عند درجة ٢٥ م تساوى 0.1445 Volt - .

$$E^\circ_{Sb} = - 0.1445 - 0.05916 \quad \log_{10} (1.008 \times 10^{-14})$$
$$= + 0.6835 \text{ Volt}$$

ويعبر عن هذا النوع من الأقطاب بتفاعلات الأكسدة .

٧ - أقطاب الأكسدة والاختزال

وتتكون هذه الأقطاب من طبقة رقيقة من البلاتين التى لا تتفاعل مع المحاليل المغمورة بينما تحتوى هذه المحاليل على مخلوط من أيونات ذات رقم أكسدة مختلف ومن نفس النوع . مثل وضع البلاتين فى محلول يحتوى على أيونات الحديدوز والحديديك : $Pt / Fe^{++} , Fe^{+++}$ أو محلول يحتوى على أيونات القصديروز والقصديريك $Pt / Sn^{++} , Sn^{++++}$.

ونجد أن القوة الدافعة الكهربية لهذه الأقطاب ناتجة من قابلية انتقال الأيونات من تكافؤ إلى تكافؤ آخر أكثر ثباتًا .

التفاعل العام لأقطاب الأكسدة والاختزال يمثل بالآتى :

$$A^{n_1}_{a_1} + nc = A^{n_2}_{a_2} \qquad (47)$$

حيث إن n_1 رقم التأكسد للأيون المؤكسد ، n_2 تمثل رقم الأكسدة للأيون المختزل بينما n هى عبارة عن التغير فى التكافؤ الذى يحدث نتيجة تفاعل الأكسدة والاختزال أى أن عدد الإلكترونات التى تدخل أو تنتقل من التفاعل .
والقوة الدافعة لهذه الأقطاب تعطى بالمعادلة الآتية :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (48)$$

أى أن القوة الدافعة الكهربية لأقطاب الأكسدة والاختزال تعتمد على النسبة بين النشاط للأيونات المختلفة التكافؤ .

مثال (١) :

قطب التأكسد والاختزال لنظام الحديديك والحديدوز $Pt / Fe^{+++} , Fe^{++}$

(i) تفاعل القطب :

$$Fe^{+++}_{(a_{Fe^{+++}})} + e = Fe^{++}_{(a_{Fe^{++}})} \qquad (49)$$

(ii) جهد القطب :

$$E_{Fe^{+++}, Fe^{++}} = E^{\circ}_{Fe^{+++}, Fe^{++}} - \frac{RT}{nF} \ \text{In} \ \frac{a_{Fe^{++}}}{a_{Fe^{+++}}} \qquad (50)$$

مثال (٢) :

قطب التأكسد والاختزال لبرمنجنات البوتاسيوم الموجودة فى وسط حامضى : $Pt / MnO_4^- , Mn^{2+}$

تفاعل القطب :

$$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e = Mn^{2+} + 4 H_2 O \qquad (51)$$

والجهد القياسي لهذا القطب مقاس عند PH = Zero

∴ جهد قطب التأكسد والاختزال للبرمنجنات يعطى بالمعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{5F} \ \text{In} \ \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{MnO_4^-} \cdot a^8_{H^+}} \qquad (52)$$

مثال (٣) :

قطب التأكسد والاختزال لبيكرومات البوتاسيوم فى الوسط الحامضى :

$Pt / Cr_2 O_7^{--} , Cr^{3+}$

وكذلك الجهد القياسى لهذا القطب مقاس عند PH = Zero

تفاعل القطب :

$$Cr_2 O_7^{--} + 14 H^+ + 6 e = 2 Cr^{+++} + 7 H_2 O \qquad (53)$$

∴ جهد القطب يعطى بالمعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{5 F} \ln \frac{a^2_{Cr^{+3}}}{aCr2\, O_7^{--}, a^{14}_{H^+}} \qquad (52)$$

* * *

أمثلة محلولة

مثال (١) :

استنتج التفاعل الذى يحدث عند كل قطب من الأقطاب المختلفة والتفاعل العام للخلايا الآتية :

(I) $^{-}Pt , H_{2\,(g\,,\,P\,=\,atm)} / {}^{1}/_{2}\, Cl_{2\,(g\,,\,P\,=\,atm)} , Pt^{+}$

(II) $^{-}Ag / AgBr_{(S)} , KBr , Hg_{2\,Br}\, Hg_2\, Br_{2(S)} / Hg^{+}$

(III) $^{-}Pb / PbCl_{2(S)} , KCl // K_2\, SO_4 , PbSO_{4(S)} / Pb^{+}$

(IV) $^{-}Cd / Cd^{++} // KCl , Hg_2\, Cl_2 / Hg +$

ثم استنتج القوة الدافعة الكهربية لكل خلية من الخلايا السابقة .

الحل :

١- التفاعل الذى يحدث عند القطب السالب (أكسدة)

$${}^{1}/_{2}\, H_{2(g)} = H^{+} + e$$

التفاعل الذى يحدث عند القطب الموجب (اختزال)

$${}^{1}/_{2}\, Cl_2 + e = Cl^{-}$$

∴ التفاعل العام للخلية :

$${}^{1}/_{2}\, H_{2(g)} + {}^{1}/_{2}\, Cl_2 = H^{+} + Cl^{-}$$

∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \frac{RT}{F} \ In \ \frac{a_{H^+} \ a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2} \ a_{Cl_2}^{1/2}}$$

ولكن $E^{\circ}_{H_2}$ تساوى صفراً .

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cl_{2(g)}} / Cl^{-} - \frac{RT}{F} \ In \ \frac{a_{HCl}}{a_{H_2}^{1/2} \ a_{Cl_2}^{1/2}}$$

٢ - تفاعل قطب الأكسدة : $Ag_{(S)} + Br^- = AgBr_{(S)} + e$

تفاعل قطب الاختزال : $1/2\, Hg_2 Br_2 + e = Hg_{(l)} + Br^-$

التفاعل العام للخلية : $Ag_{(S)} + 1/2\, Hg_2 Br_{2(S)} = AgBr_{(S)} + Hg$

∴ القوة الدافعة للخلية :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Cell} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AgBr} \quad a_{Hg_{(l)}}}{a_{Ag_{(S)}} \cdot a\, Hg_2 Br_{2(S)}}$$

ولكن نشاط الفلزات والسوائل يساوى الوحدة :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Cell}$$

٣ - تفاعل قطب الأكسدة : $Pb_{(S)} + 2\, Cl^- = Pb\, Cl_2 + 2e$

تفاعل قطب الاختزال : $PbSO_{4(S)} + 2\, e = Pb_{(S)} + SO_4^{--}$

التفاعل العام للخلية : $PbSO_{4(S)} + 2\, Cl^- = PbCl_{2(S)}\, SO_4^{--}$

∴ القوة الدافعة الكهربة للخلية :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Cell} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{SO_4^{--}}}{a^2_{Cl^-}}$$

٤ - تفاعل قطب الأكسدة : $Cd = Cd^{++} + 2\, e$

تفاعل قطب الاختزال : $Hg_2\, Cl_2 + 2\, e = 2\, Hg_{(l)} + 2\, Cl^-$

التفاعل العام للخلية : $Cd + Hg_2\, Cl_2 = Cd^{++} + 2\, Hg_{(l)} + 2\, Cl^-$

∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Cell} - \frac{RT}{2F} \ln\, a_{cd^{++}} \cdot a^2_{Cl^-}$$

مثـال (٢) :

إذا كانت القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$Zn / Zn^{++}_{(a=1)} \; // H^{+}_{(a=1)} \; / H_{2(p=1\,atm)^{\circ}} / pt$$

تسـاوى 0.7611 Volt عند درجـة ٢٥ م . احـسـب الجـهـد القـيـاسى لقطب الزنك Zn / Zn^{++} عند نفس الدرجة ؟

الحـل :

تفاعل قطب الأكسدة : $Zn / Zn^{++}_{(a=1)} \quad + 2e$

تفاعل قطب الاختزال : $2\,H^{++}_{(a=1)} + 2\,e = H_{2(g\,,\,p=1\,atm)}$

التفاعل العام للخلية :

$$Zn + 2\,H^{++}_{(a=1)} = Zn^{++}_{(a=1)} + H_{2(g\,,\,p=1\,atm)}$$

القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \frac{RT}{2F} \; In \; \frac{a_{Zn_4^{++}}}{a^2_{H^+}}$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - 0.05916 \log_{10} \frac{a_{Zn}}{a^2_{H^+}}$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - 0.05916 \log_{10} 1$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \qquad In$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Zn / Zn^{++}} + E^{\circ}_{H_2/H^+}$$

ولكن $E^{\circ}_{H_2/H^+}$ تساوى صفراً :

$$E^{\circ}_{Cell} = E^{\circ}_{Zn / Zn^{++}}$$

$$E^{\circ}_{Zn / Zn^{++}} + 0.7611 \text{ Volt}$$

مثـال (٣) :

احسب القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$Ag / AgCl_{(S)} , Cl^{-}_{a=0.05} \ // Fe^{3+}_{a=0.1} \ , Fe^{2+}_{a=0.02} / Pt^{+}$$

والتفاعل الذى يحدث عند كل قطب والتفاعل الكلى للخلية مع العلم أن :

$E^{\circ}_{Ag / AgCl} =$

تساوى 0.2225 Volt – و $E^{\circ}_{Fe^{++}, Fe^{+++}}$ تساوى 0.771 – عند درجة ٢٥م

الحـل :

تفاعل قطب الأكسدة : $Ag_{(S)} + Cl^{-} = AgCl_{(S)} + e$

تفاعل قطب الاختزال : $Ag_{2(S)}{}^{+++} + e = Fe^{++}$

التفاعل العام للخلية :

$$Ag_{(S)} + Fe^{+++} + Cl^{-} = Fe^{++} + AgCl_{(S)}$$

القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى :

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \frac{RT}{2F} \ In \ \frac{a_{Fe^{++}}}{a_{Fe^{+++}} . a_{Cl^{-}}}$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - 0.05916 \ log_{10} \frac{0.02}{0.1 \times 0.05}$$

$$= E^{\circ}_{Cell} - 0.05916 \ log_{10} \ 4$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - 0.836$$

ولكن E°_{Cell} تساوى :

$$E^{\circ}_{Cell} = E^{\circ}_{oxid} + E^{\circ}_{red}$$

$$= - 0.2225 + 0.7710$$

$$E^{\circ}_{Cell} = a + 0.5485$$

$$E_{Cell} = 0.5485 - 0.0356$$

$$E_{Cell} = 0.5129 \ Volt$$

الخلايا الكهروكيميائية

عند ربط الأقطاب المختلفة مع بعضها ينتج نوعان من الخلايا الكهروكيميائية وهما الخلايا الكيميائية والخلايا التركيزية . أما الخلايا الكيميائية فإن قوتها الدافعة ناتجة عن التفاعلات الكيميائية التى تحدث داخليًا ولكن الخلايا التركيزية قوتها الدافعة ناتجة عن انخفاض فى الطاقة الحرة نتيجة لانتقال المادة من جزء إلى جزء آخر فى الخلية . كل نوع من هذه الأنواع ينقسم داخليًا إلى نوعين : أحدهما خلايا غير انتقالية والنوع الآخر خلايا انتقالية .

١ - الخلايا الكيميائية

(أ) الخلايا الكيميائية غير الانتقالية:

تتكون خلايا هذا النوع من محلول إلكتروليتى وقطبين مختلفين بشرط أن يكون أحدهما عكسيًا للأيونات الموجبة والآخر عكسيًا للأيونات السالبة للإلكتروليت . ولتوضيح ذلك نفترض خلية كيميائية تتكون من حامض الهيدروكوريك كمحلول إلكتروليتى وقطبين أحدهما عكسى لأيونات الهيدروجين مثل قطب الهيدروجين والآخر عكسى لأيونات الكلوريد مثل قطب الكلور أو أقطاب الكولوميل . بأنواعه المختلفة . وإذا أخذنا حامض الكبريتيك كمحلول إلكتروليتى فسوف يكون أحد الأقطاب عكسيًا لأيونات الهيدروجين مثل قطب الهيدروجين والآخر عكسيًا لأيونات الكبريتات مثل قطب $Hg/Hg_{2(S)}\ SO_4\ ,\ \bar{SO_4}$ أو قطب $Pb/PbSO_{4(S)}\ ,\ \bar{SO_4}$ وعندما نأخذ بروميد الزنك $ZnBr_2$ كمحلول إلكتروليتى فإن قطب الزنك يكون عكسيًا لأيونات الزنك والقطب الآخر عكسيًا لأيونات البروميد مثل قطب البروم .

ومما سبق نستنتج أن القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلايا تعتمد أساسًا على نشاط المحلول الإلكتروليتى المستخدم فيها .

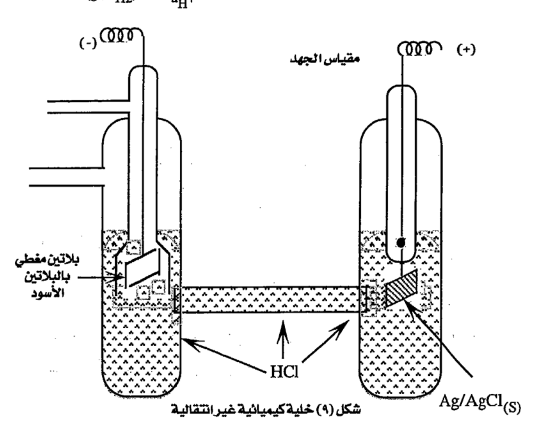
١ - مثال توضيحى للخلايا الكهروكيميائية غير الانتقالية (بدون تماس السائل) :

$$H_{2(g\,,\,P_{H2})} / HCl_{(a_{Hcl})}\,,\,AgCl_{(S)} / Ag \qquad (1)$$

وهذه الخلية تتكون من قطب الهيدروجين وقطب الفضة - كلوريد الفضة - مغمورة فى حامض الهيدروكلوريك الذى يعتبر محلول إلكتروليتى . ونجد أن الأقطاب المستخدمة أقطاب عكسية لأيونات الإلكتروليت المستخدمة فى الخلية. وعندما نغمس الأقطاب مباشرة فى حامض الهيدروكلوريك ينتج خلية كيميائية غير انتقالية (بدون تماس السائل) وقوتها الدافعة ناتجة من تفاعل الأقطاب مع المحلول الإلكتروليتى مباشرة .

وتحدث الأكسدة عند قطب الهيدروجين حيث إنه القطب السالب للخلية :

$$1/2\,H_{2(g\,,\,P_{H2})} = H^{+}_{a_{H^+}} + e \qquad (2)$$



شكل (٩) خلية كيميائية غير انتقالية

وجهد قطب الهيدروجين يمثل بالمعادلة :

$$E_{H_2} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \qquad (3)$$

ويحدث الاختزال عند قطب الفضة - كلوريد الفضة حيث إن القطب الموجب للخلية :

$$AgCl_{(S)} + Be = Ag_{(S)} + Cl^- \qquad (4)$$

وجهد قطب الفضة - كلوريد الفضة يعطى بالمعادلة :

$$E_{Ag - AgCl} = E^\circ_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (5)$$

عند جمع المعادلات (2) ، (4) ينتج التفاعل العام للخلية الممثل بالآتى :

$$1/2\, H_{2(g,PH_2)} + AgCl_{(S)} = H(a_{H^+}) \overset{+}{\ } Cl(a_{Cl^-}) + Ag \qquad (6)$$

والقوة الدافعة الكهربية للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (3) ، (5) :

$$E_{Cell} = E^\circ_{Ag - AgCl} - \quad \ln \frac{a_{H^+}\ a_{Cl^-}}{P_{H_2}^{1/2}} \qquad (7)$$

وفى معادلة (7) نجد أن a_{H^+} , a_{Cl^-} تساوى a_{HCl}

$$E_{Cell} = E^\circ_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{HCl}}{P_{H_2}^{1/2}} \qquad (8)$$

المعادلة (6) تدل على أن القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية ناتجة من التفاعل الكيميائى الذى يحدث داخل الخلية الممثل باختزال كلوريد الفضة بواسطة غاز الهيدروجين إلى الفضة الصلبة وحامض الهيدروكلوريك ($H^+ + Cl^-$) فى المحلول . وهذه الخلية لا تحتوى على تماس السائل وبالتالى تعتبر خلية كيميائية غير انتقالية . أما المعادلة (8) تدل على أن القوة الدافعة الكهربية للخلية تعتمد على نشاط حامض الهيدروكلوريك فى المحلول وكذلك على ضغط غاز

الهيدروجين . وعندما يصبح ضغط غاز الهيدروجين ساويًا / جوى تحت ظروف التجربة نجد أن معادلة (8) تؤول إلى :

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ In \ a_{HCl} \qquad (9)$$

وفى هذه الحالة فإن القوة الدافعة الكهربية للخلية تعتمد فقط على نشاط حامض الهيدروكلوريك فى المحلول .

مثال (١) :

$$^{(-)}\ H_{2(g\ ,\ PH_2)} / H_2\ SO_{4\ (a_{H_2\ SO_4})} - Hg_2\ SO_{4(S)} / Hg\ ^{(+)} \qquad (10)$$

تتكون الخلية من قطب الهيدروجين وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز وحامض الكبريتيك الذى يعتبر المحلول الإلكتروليتى للخلية . ونلاحظ أن قطب الهيدروجين عكسى لأيونات الهيدروجين وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز عكسى لأيونات الكبريتات السالبة .

(أ) تفاعل الأكسدة يحدث عند القطب السالب (قطب الهيدروجين) .

$$H_{2(g\ ,\ PH_2)} = 2\,H^+ + 2e \qquad (11)$$

(ب) جهد قطب الأكسدة :

$$E_{H2} = - \frac{RT}{2\,F} In \quad \frac{a^2_H}{P_{H_2}} \qquad (12)$$

(جـ) تفاعل الاختزال يحدث عند القطب الموجب (قطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز) .

$$Hg_2\ SO_{4(S)} + 2e = 2\ Hg_{(L)} + So_4^{--} \qquad (13)$$

(د) جهد قطب الاختزال :

$$E_{Hg} - Hg_2\ SO_4 = E^{\circ}_{Hg - Hg_2\ So_4} - \frac{RT}{2\,F} \ In\ a_{SO_4^{--}} \qquad (14)$$

(هـ) التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (11) ، (13) .

$$H_{2(g\,,\,P_{H_2})} + Hg_2\,SO_4 = 2\,Hg_{(l)} + 2\,H_{(a_{H^+})} + So_4^{--} \qquad (15)$$

(و) القوة الدافعة الكهربية للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (12) ، (14).

$$E_{Call} = E^{\circ}_{Hg - Hg_2\,SO_4} - \frac{RT}{2\,F}\ \ln \frac{a^2_{H^+},\ a_{SO_4}^{1/2-}}{PH_2} \qquad (16)$$

وعندما يكون ضغط غاز الهيدروجين مساوياً واحد جوى تحت ظروف التجربة نجد أن المعادلة (16) تؤول إلى المعادلة الآتية :

$$E_{Call} = E^{\circ}_{Hg - Hg_2\,SO_4} - \frac{RT}{2\,F} \ln\ a^2_{H^+}\ \cdot a_{SO_4^{--}} \qquad (17)$$

ولكن $a_{H_2\,SO_4}$ تساوى $a2_{H^+}\ .\ a_{So_4^{--}}$

$$E_{Call} = E^{\circ}_{Hg - Hg_2\,SO_4} - \frac{RT}{2\,F}\ \ln\ \ a_{H_2\,SO_4} \qquad (18)$$

المعادلة (15) تدل على أن القوة الدافعة الكهربية ناتجة من اختزال كبريتات الزئبق بواسطة غاز الهيدروجين أى الزئبق والكبريتيك ($2\,Hg^+ + SO_4^{--}$) فى المحلول وأن هذه الخلية لا تحتوى على تماس السائل وبذلك تعتبر خلية كيميائية غير انتقالية . أما معادلة (18) تدل على أن القوة الدافعة الكهربية الناتجة تعتمد أساساً على نشاط حامض الكبريتيك فى المحلول (أى الإلكتروليت المكون للخلية) .

مثال (٢) :

$$^{(-)}Cd/CdSO_{4(a_{CdSO_4})}\,,\ Hg_2\ SO_{4(S)}\,/\,Hg^{\,(+)} \qquad (19)$$

تتكون الخلية من قطب الكادميوم وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز والمحلول الإلكتروليتى كبريتات الكادميوم . ونلاحظ أن قطب الكادميوم عكسى لأيونات الكادميوم وقطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز عكسى لأيونات الكبريتات .

(أ) تفاعل الأكسدة يحدث عند قطب الكادميوم (القطب السالب) .

$$Cd = Cd^{++}_{(a_{Cd^{++}})} \ \ + 2e \qquad (20)$$

جهد قطب الأكسدة :

$$E_{Cd} = E^{\circ}_{Cd} - \frac{RT}{2F} \ In \ a_{Cd^{++}} \qquad (21)$$

(ب) تفاعل الاختزال يحدث عند قطب الزئبق - كبريتات الزئبقوز (القطب الموجب) .

$$Hg_2 SO_4 + 2e = 2 Hg_{(L)} + SO^{--}_{a_{SO_4^{--}}} \qquad (22)$$

جهد قطب الاختزال :

$$E_{Hg - Hg_2 SO_4} = E^{\circ}_{Hg - Hg_2 SO_4} - \frac{RT}{2F} In \ a_{SO_4^{--}} \qquad (23)$$

(جـ) التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع تفاعل الأكسدة وتفاعل الاختزال .

$$Cd + Hg_2 SO = Cd^{++} + Hg_{(L)} + SO_4^{--} \qquad (24)$$

∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى مجموع جهود أقطاب الأكسدة والاختزال .

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \frac{RT}{2F} \ In \ a_{Cd^{++}} \ a_{SO} \qquad (25)$$

ولكن :

$$a_{Cd\,SO_4} = a_{Cd^{++}} \cdot a_{SO_4^{--}}$$

$$E_{Cell} = E^{\circ}_{Cell} - \frac{RT}{2F} \ In \ a_{Cd\,SO_4}$$

حيث إن :

$$E^{\circ}_{Cell} = E^{\circ}_{Cd/Cd^{++}} + E^{\circ}_{Hg/Hg_2 SO_4}$$

معادلة (24) تدل على أن القوة الدافعة الكهربية للخلية ناتجة من التفاعل الذى يحدث لاختزال كبريتات الزئبقوز بواسطة الكادميوم إلى زئبق وكبريتات الكادميوم ($Cd^{++} + SO_4^{--}$) فى المحلول . وتعتبر هذه الخلية من الخلايا الكيميائية غير الانتقالية (بدون تماس السائل) .

أما المعادلة (26) تدل على أن القوة الدافعة الكهربية الناتجة تعتمد على نشاط المحلول الإلكتروليتى الموجود داخل الخلية .

تطبيقات على الخلية الكيميائية غير الانتقالية

فى الخلايا الكيميائية غير الانتقالية يمكن تقدير جهد القطب القياسى وكذلك معامل النشاط المتوسط للمحلول الإلكتروليتى .

لو أخذنا خلية من الخلايا السابقة وبالأخص :

$P^+ , H_{2(g , PH_2)} / HCl_{(a_{HCl})} , AgCl_{(S)} / Ag$

$$E = E^\circ_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl} \qquad (1)$$

عند ضغط الهيدروجين يساوى ١٠ ,

ونجد أن المشكلة فى هذه المعادلة كيفية تفسير $E^\circ_{Ag - AgCl}$ وكذلك معامل النشاط المتوسط لتركيزات مختلفة من حمض وتشمل :

أولاً : نجد أن نشاط HCl يساوى $a_{HCl} = a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}$

ولكن : $a_{H^+} = a_{Cl^-} = a_\pm$

حيث $a_\pm$ القيمة المتوسطة لنشاط HCl وهى تساوى $m_\pm \upsilon_\pm$

$a_{HCl} = m_\pm 2 \upsilon_\pm 2$

$m_\pm$ = متوسط معامل النشاط X المولارية

ومن هذه المعادلة نجد أن

$$a_{HCl} = m^a_{\pm+} \quad \upsilon_\pm 2 \qquad (2)$$

$m_\pm$ = متوسط المولارية of HCl

معامل النشاط المتوسط = υ ، المعامل = ±

وتقع هذه المعادلة بدلاً من a_{HCl} فى المعادلة رقم (1) . نجد أن المعادلة تأخذ شكلاً جديداً وهو :

$$E = E^{\circ}_{Ag-AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \; m_{\pm}^{2} \quad \upsilon_{\pm}2 \qquad (3)$$

$$E = E^{\circ}_{Ag-AgCl} - \frac{2RT}{F} \ln \; m_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln \; \upsilon_{\pm}2 \qquad (4)$$

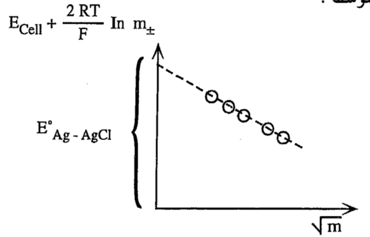
$$\left(E_{Cell} + \frac{2RT}{F} \ln \; m_{\pm} \right) = E^{\circ}_{Ag-AgCl} - \frac{2RT}{F} \ln \; \upsilon_{\pm}2 \qquad (5)$$

ومن هذه المعادلة يمكن معرفة قيمة الطرف الأيسر بطرق عملية . أما الطرف الأيمن نجد أنه إذا علمت قيمة $E^{\circ}_{Ag-AgCl}$ يمكن حساب $\upsilon_{\pm}$ وهو معامل النشاط المتوسط للإلكتروليت عند أى تركيز للإلكتروليتى HCl .

وبحساب $E^{\circ}_{Ag-AgCl}$ نرسم منحنى بين $\left(E_{Cell} + \frac{2RT}{F} \ln \; m_{\pm} \right)$ كمحور صادى و $\sqrt{I}$ كمحور سينى للمحلول .

حيث I هى القوة الأيونية للوسط وفى حالة HClيعبر عنها بالمولال m ويمكن تعيين $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$ من الجزء المقطوع من محور الصادات حيث عنده $0 \leftarrow \sqrt{m}$ أى يصبح المحلول ذو تخفيف لا نهائى وبذلك تؤول $\upsilon_{\pm}$ إلى الوحدة ويصبح $\ln \upsilon_{\pm} = 0$. ومن المعادلة (5) نجد أن الطرف الأيمن يؤول فقط $E^{\circ}_{Ag-AgCl_{(S)}}$ إلى وبعد ذلك يسهل تعيين قيمة $\upsilon_{\pm}$ لـ HCl عند أى تركيز بعد معرفة $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$.

ومن رسم $E_{Cell} + \frac{2RT}{F} \ln \; m_{\pm}$ مع $\sqrt{m}$ يعطى خطًا مستقيمًا ، الجزء المقطوع من محور الصادات يساوى $E^{\circ}_{Ag-AgCl}$ ومن معرفة E° يمكن حساب معامل النشاط المتوسط .



الخلية الكيميائية الانتقالية

فى هذه الخلايا الانتقالية نجد أن القوة الدافعة الكهربية الناتجة عن تفاعل كيميائى داخل الخلية ونتيجة لتلامس المحاليل مع بعضها لأقطاب فى الإلكتروليتات المختلفة يحدث جهداً آخر وهو جهد الاتصال .

مثال للخلية الكيميائية الانتقالية :

1 - $Zn / Zn^{++} / Cd^{++} / Cd$

2 - $Hg / Hg_2 Cl_{2(S)} , KCl_{(N)} / Ca^{++} / Cu$

3 - $Tl / Tl^{+} / Sn^{++} / Sn$

القوة الدافعة الكلية للخلية تساوى مجموع جهد الأقطاب + جهد الاتصال . أى :

$$E_{Cell} = E_1 + E_2 + E_J$$

وجهد الاتصال ناتج عن تلامس محاليل الإلكتروليتات المختلفة فى التركيز والأيونات وهذه تسبب جهد الاتصال E_J وهذا الجهد ناتج من انتشار الأيونات غير غشاء الاتصال بين المحلولين لأن التركيز الأعلى أى الأيونات الأعلى تركيز تنتشر حتى يتساوى تركيزها بين المحلولين إذا كانت سرعة الأيونات واحدة الانتشار فهذا لا يسبب تعقيدات ولكن إذا كانت سرعة أيون أسرع من الثانى فى هذه الحالة تنفصل الشحنات وفصل الشحنات يسبب جهد الاتصال وللتخلص منه أو تقليله تستعمل Salt Bridge القنطرة الملحية تتكون من $KHCl_{(sal)}$ أو $HN_4 NO_4$.

والقنطرة الملحية تقلل من جهد الاتصال وهى عبارة عن محلول إلكتروليت مكون من أيونات Cl^- , K^+ متساوية السرعة بالمثل .

حساب جهد الخلية - لخلية كيميائية ذى انتقال

لحساب هذه الخلية لابد أن نستخدم القنطرة الملحية التى تقلل جهد الاتصال حتى ينعدم كليًا وفى هذه الحالة تكون القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى مجموع القطبين وفى هذه الحالة نضع خطين رأسيين بين الأقطاب لتدل على انعدام جهد الاتصال :

$Zn / Zn^{++} // Cd^{++} / Cd$

وعند وجود جهد الاتصال يوجد خط رأسي واحد فقط .

ومن خواص الخلية الكهروكيميائية الانتقالية أنها تحتوى على قوة دافعة كهربية تعتمد على نشاط الأيونات وليس على النشاط الكلى للإلكترولية .

وهذه الخلايا يمكن فيها حساب النشاط ومعامل النشاط لأيون واحد فقط .

مثـال :

$Zn / Zn\ Cl_{2(m = 0.5)} // CdSo_{4(m = 0.1)} / Cd$

ونجد أن m: = المولالية للمحلولين .

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \; lin \; a_{Zn^{++}} / a_{Cd^{++}}$$

$$a_{Zn^{++}} = m_{Zn^{++}} . V_{Zn^{++}}$$

$$a_{Cd^{++}} = m_{Cd^{++}} . V_{Cd^{++}}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \; lin \; m_{Zn^{++}} . V_{Zn^{++}} / m_{Cd^{++}} . V_{Cd^{++}}$$

خـلايا التركيـز

تنشأ القوة الدافعة الكهربية لخلايا التركيز من انتقال المادة من أحد الأقطاب إلى القطب الآخر أى أن القوة الدافعة الكهربية ناتجة عن اختلاف التركيز بينهم وهذا الاختلاف فى التركيز إما أن يكون ناتجًا عن وضع قطبين متماثلين فى نفس

المحلول مع اختلاف تركيز القطبين .

مثال ذلك : خلية تتكون من قطبين من الهيدروجين مع اختلاف ضغط الهيدروجين مغموسين فى : محلول واحد من أيونات الهيدروجين .

$$H_{2(P_{H_2} = P_1)} / HCl / H_{2(P_{H_2} = P_2)} \qquad (1)$$

مثال آخر : قطبين من الكادميوم الملغم المختلفين فى التركيز مغموسين فى نفس المحلول من أيونات الكادميوم مثال ذلك :

$$Cd\,(Hg)\,(C_{Cd = C_1}) / Cd\,Cl_2 / Cd\,(Hg)\,Cd\,(Hg)\,(C_{Cd = C_2}) \qquad (2)$$

وممكن أن يكون الاختلاف فى التركيز نتيجة لاختلاف تركيز المحاليل الموضوعة بينهم مثال ذلك هذه الخلايا :

$$pt\,,\,H_{2(g\,,\,1\,atm)} / HCl_{(a_1)} / HCl_{(a_2)} / H_{2(g\,,\,1\,atm)} \qquad (3)$$

$$Ag / AgNO_{3(a_1)} / AgNO_{3(a_2)} / Ag \qquad (4)$$

والخلايا ١ ، ٢ هما خلايا تركيزية غير انتقالية .

الخلايا ٣ ، ٤ هما خلايا تركيزية انتقالية .

خلايا التركيز عديمة الانتقال

تنقسم إلى نوعين وهما :

(خلايا التركيز الإليكتروليتية غير الانتقالية) (خلايا التركيز القطبية غير الانتقالية)

النوع الأول : خلايا التركيز القطبية غير الانتقالية

القوة الدافعة الكهربية لهذا النوع تعتمد على اختلاف تركيز الأقطاب المتماثلة المغموسة فى نفس المحلول (أى أن نفس الإليكتروليت للأقطاب) .

مثال ذلك الخلية التى أمامك :

$$H_2\ (P_{H_2} = P_1)\ /\ HCl\ \ /\ H_2\ (\ P_{H_2} = P_2) \qquad (5)$$

١ - الأكسدة تتم على القطب الموضوع فى الجهة اليسرى .

$$^1/_2\, H_2\ (P_1) \rightleftharpoons H^+_{(a_{H^+})} + e \qquad (6)$$

مما سبق صفر = $E^\circ_{H_2}$

أى أن القوة الدافعة الكهربية لقطب الأكسدة تساوى :

$$E_1 = -\ \frac{RT}{F}\ In\ \frac{a_{H^+}}{P_1^{1/2}} \qquad (7)$$

الاختزال على القطب الموضوع فى الجهة اليمنى والتفاعل الآتى :

$$H^+_{(a_{H^+})} + e \rightleftharpoons {}^1/_2\ \ H_2\ (P_2) \qquad (8)$$

والقوة الدافعة الكهربية لهذا القطب تساوى :

$$E_2 = -\ \frac{RT}{F}\ In\ \frac{P_1^{1/2}}{a_{H^+}} \qquad (9)$$

٣ - وعند جمع معادلة رقم (6) ومعادلة رقم (8) نجد أن الناتج يساوى :

$$^1/_2\, H_{2\ (P_1)}\ =\ {}^1/_2\, H_{2\ (P_2)} \qquad (10)$$

٤ - كذلك القوة الدافعة الكهربية للخلية ناتجة من جمع المعادلتين (9) ، (7)

$$E = -\ \frac{RT}{2\,F}\ In\ \frac{a_{H^+}}{P_1^{1/2}} -\ \frac{RT}{2\,F}\ In\ \frac{P_2^{1/2}}{a_{H^+}}$$

$$E = -\ \frac{RT}{2\,F}\ In\ \frac{P_2}{P_1} = \frac{RT}{2\,F}\ \ In\ P_1\,/\,P_2 \qquad (11)$$

$$(P_1 > P_2)$$

من التفاعل العام للخلية نجد أنه نتج عن انتقال نصف جزىء جرام من غاز الهيدروجين الذى له ضغط P_1 إلى غاز الهيدروجين ذى الضغط P_2 وهى عملية تلقائية تحدث من تمدد غاز الهيدروجين من الضغط الأعلى P_1 إلى الضغط الأقل

P_2 . ومن المعادلة رقم (11) نجد أن القوة الدافعة للخلية ناتجة عن اختلاف ضغط غاز الهيدروجين الموجود فى القطبين وقيمتها لا تعتمد على نشاط أيونات الهيدروجين .

مثال آخر :

$$Zn\ (Hg)\ (a_{Zn} = a_1) / Zn^{++}_{(a_{Zn^{++}})}\ / (a_{Zn} = a_2)\ (Hg)\ Zn \qquad (12)$$

وهذه الخلية تتكون من قطبين من مملغم الزنك المختلفين فى نشاط الزنك الذى يساوى a_1 فى القطب الأول ، a_2 فى القطب الثانى المغموسين فى نفس المحلول من أيونات حيث : $a_1 > a_2$

١ - الأكسدة تتم على القطب الموضوع فى الجهة اليسرى ويعطى بالمعادلة الآتية :

$$Zn\ (Hg)\ (a_1) \rightleftharpoons Zn^{++}_{(a_{Zn^{++}})} + 2\,e \qquad (13)$$

٢ - القوة الدافعة الكهربية لقطب الأكسدة :

$$E_1 = E^{\circ}_{Zn/Zn^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{++}}}{a_1} \qquad (14)$$

٣ - الاختزال يتم على القطب الموضوع فى الجهة اليمنى ويعطى بالمعادلة الآتية :

$$+ Zn^{++}_{(a_{Zn^{++}})} \rightleftharpoons Zn\ (Hg)_{(a_2)} \qquad (15)$$

٤ - القوة الدافعة الكهربية للاختزال :

$$E_2 = E^{\circ}_{Zn/Zn^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_{Zn^{++}}} \qquad (16)$$

ولكن : $E_{Zn/Zn^{++}} = - E^{\circ}_{Zn/Zn^{++}}$

٥ - التفاعل العام للخلية :

$$Zn\ (Hg)_{(a_1)} = Zn\ (Hg)_{(a_2)} \qquad (17)$$

٦ - القوة الدافعة الكهربية للخلية ناتجة عن جمع معادلة رقم (14) ومعادلة رقم (16) كالآتى :

$$E = E^{\circ}_{Zn/Zn^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{++}}}{a_1} - E^{\circ}_{Zn/Zn^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_{Zn^{++}}}$$

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (18)$$

$$= +\frac{RT}{2F} \ln a_1 / a_2$$

٧ - ومن المعادلة رقم (17) نجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية ناتجة عن انتقال الزنك من الملغم الذى يحتوى على نشاط a_1 إلى الملغم الذى يحتوى على نشاط a_2 ومن المعادلة رقم (18) نجد أن القوة الدافعة الكهربية تعتمد على نسبة نشاط فى الملغم بين القطبين ولا تعتمد على نشاط أيونات الزنك الموجود فى المحلول .

٨ - وهذا النوع من خلايا التركيز لا يحتوى على E° وهذه حقيقة بالنسبة لكل خلايا التركيز أى أن E° تساوى الصفر وذلك لأنها تتكون من قطبين من نفس النوع أى نفس قيمة الجهد القياسى .

∴ فالفرق فى قيمتها يساوى صفراً .

٩ - المعادلة العامة لخلايا التركيز غير الانتقالية القطبية تعطى كالآتى :

$$E_{Cell} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (19)$$

خلايا التركيز الإلكتروليتية غير الانتقالية

تتكون كل خلية من خليتين كل منهما كيميائية غير انتقالية تحتوى على نفس التركيب ولكن وضعهما عكس بعض وكذلك كل خلية كيميائية تحتوى على إلكتروليت ولكن ذات نشاط مختلف . (كل خلية تحتوى على نفس الإلكتروليت) .

مثال ذلك :

$$H_{2(g\,,\,1\,atm)} / HCl_{(a_1HCl)}\,,\,AgCl_{(S)} / Ag - Ag / AgCl_{(S)}\,,\; HCl_{(a_2)} / H_{2(g\,,\,Atm)} \qquad (1)$$

١ - التفاعل العام بالنسبة للخلية الكيميائية الأولى :

$$^1/_2\, H_{2(g\,,\,1\,atm)} + AgCl_{(s)} = Ag_{(S)} + H^+_{(a_H1)} + Cl^-_{(a_{Cl^-})}$$

$$^1/_2\, H_{2(g\,,\,1\,atm)} + AgCl_{(s)} = Ag_{(S)} + HCl_{(a_1)} \qquad (2)$$

٢ - القوة الدافعة الكهربية للخلية الأولى :

$$E_1 = E^\circ_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_1 \qquad (3)$$

٣ - التفاعل العام بالنسبة للخلية الثانية التى تحتوى على نفس التركيب ولكن مختلفة فى النشاط الإلكتروليتى .

$$^1/_2\, H_{2(g\,,\,atm)} + AgCl_{(s)} = Ag_{(S)} + HCl_{(a_2)} \qquad (4)$$

٤ - القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E_2 = E^\circ_{Ag - AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_2 \qquad (5)$$

٥ - لكن وضع الخليتين عكس بعضهما أى أنه عند طرح معادلة (4) من معادلة (2) يكون الناتج كالآتى :

$$^1/_2\, H_2\ (g\,,\,atm) + AgCl(S) - {}^1/_2\, H_2\ (g\,,\,atm) - AgC_{l(s)} = HCl_{(a_1)} - HCl_{(a_2)} \qquad (6)$$

$$HCl_{(a_2)} = HCl_{(a_1)} \qquad (7)$$

٦ - القوة الدافعة الكهربية للخلية التركيزية تساوى الفرق بين E_1 ، E_2 .

$$E_{Cell} = A^\circ_{Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_1 - E^\circ_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln\ a_2$$

$$E_{Cell} = -\frac{RT}{F} \ln a_1 + \frac{RT}{F} \ln a_2$$

$$E_{Cell} = -\frac{RT}{F} (\ln a_1 - \ln a_2)$$

$$E_{Cell} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (8)$$

حيث : $a_2 > a_1$

٧ - وطبقًا للمعادلة (7) التى تمثل التفاعل العام للخلية التركيزية الإلكتروليتية غير الانتقالية وهى عبارة عن انتقال كل فاراداى من الخلية ينتقل معه ١ جزيجرام من حمض HCl من المحلول الذى يحتوى على نشاط a_2 إلى المحلول الذى يحتوى على نشاط a_1 .

٨ - إن القوة الدافعة الكهربية للخلية ناتجة عن اختلاف تركيزات الإلكتروليت وأن القوة الدافعة الكهربية لابد أن تكون موجبة .

٩ - من معادلة رقم (8) نجد أن $a_2 > a_1$ أى أن الانتقال عملية تلقائية من المحلول الإلكتروليتى الأكثر تركيزاً إلى الأقل تركيز .

١٠- خلايا التركيز غير الانتقالية من هذا النوع تتكون من خلايا كيميائية غير انتقالية .

أمثلة أخرى لهذا النوع :

$Na(Hg)/NaCL_{(a_1)}$, $AgCL_{(S)}$ / $Ag-Ag/AgCL_{(S)}$, $NaCL_{(a_2)}/Na(Hg)$

$Zn(Hg)/ZnSO_{4(a_1)}$, $pbSO_{4(S)}/pb(Hg)$ - $pb(Hg)/pbSO_{4(S)}$,

$ZnSO_{4(a_2)}/Zn(Hg)$

ومن هذه الخلايا يمكن أن نقدر معامل النشاط للإلكتروليتات المختلفة التى تحتويها هذه الخلايا . ولتحقيق هذا الغرض لابد أن نثبت تركيز أحد الإلكتروليتات والتركيز الآخر بتغير .

نفرض أن a_2 & a_1 هما نشاطا HCl في المحلول الأول والثاني ثم تثبيت a_1 وتغير تركيز a_2 .

حيث : $m_{\pm} . V_{\pm}$

هما القيم المتوسطة للتركيز ومعامل النشاط .

$$a1 = m^2_{\pm 1} \quad v^2_{\pm 1}$$

$$a2 = m^2_{\pm 2} \quad v^2_{\pm 2}$$

$$E_{Cell} = v \frac{RT}{F} \ln \frac{m^2_{\pm 1} \; v^2_{\pm 1}}{m^2_{\pm 1} \; v^2_{\pm 1}}$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{m^2_{\pm 1} \; v^2_{\pm 1}}{m^2_{\pm 2} \; v^2_{\pm 2}}$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{m^2_{\pm 2}}{m^2_{\pm 1}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{v^2_{\pm 2}}{m^2_{\pm 1}}$$

$$E_{Cell} = \frac{2\,RT}{F} \ln \frac{m^{\pm}_2}{m^{\pm}_1} + \frac{RT}{F} \ln \frac{v^{\pm}_2}{m^{\pm}_1}$$

من المعادلة رقم (9) نجد أن التركيزات ($m_{\pm 2}$) ، ($m_{\pm 1}$) معروفة ثم نثبت التركيز $m_{1\pm}$ وبالتالي $v_{1\pm}$ تكون معروفة قيمتها ثم ممكن أن نغير من قيمة $m_{2\pm}$ وبالتالي نعرف قيمة $v_{2\pm}$ من النسبة بين $v_{\pm 1} / v_{\pm 2}$.

خلايا التركيز الانتقالية

مثال لهذا النوع :

$$H_2\ (g\ ,\ 1\ atm) / HCl_{(a_1)} / HCl_{(a_2)} / H_2\ (g\ ,\ 1\ atm) \qquad (1)$$

١ - وتتكون هذه الخلية من قطبين متماثلين من الهيدروجين مغموسين في محلولين من حمض الهيدروكلوريك المختلف عن التركيز .

٢ - نجد أن القوة الدافعة الكهربية لهذه الخلية تتكون من جهد القطبين وكذلك جهد الاتصال الناتج عن اختلاف تركيز الإلكتروليت HCl .

ولفهم هذه الخلية لابد أن تكتب كل التفاعلات التى تحدث بداخلها.

(أ) تفاعل الأكسدة الذى يتم عند القطب الأيسر .

$$^1/_2\, H_2\, (g\ ,\, 1\ atom) = H^+_{a_1} + e \qquad (2)$$

(ب) تفاعل الاختزال الذى يتم عند القطب الأيمن .

$$H^+_{a_2} + e \rightleftharpoons {}^1/_2\, H_2\, (g\ ,\, 1\ atom) \qquad (3)$$

(جـ) التفاعل العام للأقطاب .

$$H^+_{a_2} \rightleftharpoons H_{a_1} \qquad (4)$$

(د) عندما تنتقل الإلكترونات فى الدائرة الخارجية من الشمال إلى اليمين فى نفس الوقت تنتقل داخل الخلية إلكترونات من اليمين إلى الشمال لكى تكمل الدائرة . أى أن الإلكترونات لابد أن تمر من سائل الاتصال وهذا التيار الذى يمر داخل الخلية يكون من أيونات سالبة وليس من إلكترونات كما قلنا وهذا للتبسيط أى أن Cl^- يتحرك من اليمين إلى الشمال وكذلك الأيونات الموجبة تتحرك من الشمال إلى اليمين عن طريق اتصال السائل أى أن التيار الكهربى محمول بواسطة الأيونات داخل المحلول وإذا قلنا أن t_- يكون هو عدد الانتقال لأيونات الكلوريد لكل فاراداى يمر خلال الخلية من المحلول الذى يحتوى على نشاط a_2 أى أن المحلول الذى يحتوى على نشاط a_1 أى أن :

$$t_-\, Cl_{(a_2)} = t_\pm\, Cl_{(a_1)} \qquad (5)$$

وبالمثل تنتقل أيونات H^+ من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن أى أن تنتقل من a_1 إلى a_2 :

$$t_+\, H_{(a_1)} = t_+\, H_{(a_2)} \qquad (6)$$

حيث : $t_+ + t_+ = 1$

$$t_+ = 1 - t_- \qquad (6)$$

بالتعويض :

$$(1 - t_-)\, H_{(a_1)} = (1 - t_-)\, H_{(a_2)} \qquad (7)$$

(هـ) لكى نحصل على الانتقال الكلى للمادة لابد أن تجمع معادلات (4) ، (5) ، (7) مع بعضهم :

$$H^+_{(a_2)} + t_- Cl_{(a_2)} + (1 - t_-) H_{a_1} = H^+_{(a_1)} + t_- Cl_{(a_1)} + (1 - t_-) H_{(a_2)}$$

$$H^+_{(a_2)} + t_- Cl_{(a_2)} + (1 - t_-) H_{a_1} = H^+_{(a_1)} + t_- Cl_{(a_1)} + H_{(a_2)} - t_- H_{(a_2)}$$

$$t_- HCl_{(a_2)} = t_- HCl_{(a_1)}$$

ومن معادلة (8) التى تعطى تفاعل الخلية التركيزية الانتقالية أى أن انتقال t_- المكافئ لحمض الهيدروكلوريك الذى ينتقل من نشاط a_2 إلى نشاط a_2 لكل واحد فاراداى من الكهربائية .

(و) القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى :

$$E = -\frac{RT}{F} \text{In} \frac{a_1^{t_-}}{a_2^{t_-}}$$

$$= -\frac{t_- RT}{F} \text{In} \frac{a_1}{a_2}$$

$$E = -\frac{t_- RT}{F} \text{In} \frac{a_2}{a_1} \qquad (9)$$

ومن الممكن أن نعبر عن النشاط بمعامل النشاط والتركيز فى معادلة (9) :

$$E_{Cell} = \frac{t_- RT}{F} \text{In} \frac{m_2^2 \; v_2^2}{m_1^2 \; v_1^2}$$

$$E_{Cell} = \frac{2 t_- RT}{F} \text{In} \frac{m_2 \; v_2}{m_1 \; v_1} \text{In} \frac{m = m_\pm}{v = v_\pm}$$

∴ القـوة الدافعة الكهربائيـة لهذه الخلية تحسب من معرفة التركيز ومعامل النشاط المتوسط وكذلك عدد الانتقال للأيونات .

وهذه الخليـة عبـارة عن خليـة تركيـزية انتـقـاليـة فى نفس الوقت الأقطاب عكسية بالنسبة للأيونات الموجبة .

مثال آخر :

خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات السالبة .

$$Ag / AgCl_{(S)} , HCl_{(a_1)} / HCl_{(a_2)} , AgCl_{(S)} / Ag$$

التفاعل العام للخلية كالآتى :

$$t_+ HCl_{(a_1)} = t_+ HCl_{(a_2)}$$

والقوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2 \; t_+}{a_1 \; t_+}$$

$$E_{Cell} = \frac{t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1^2 \; v_1^2}{m_2^2 \; v_2^2}$$

$$= \frac{2 t_+ RT}{F} \ln \frac{m_1 \; v_1}{m_2 \; v_2} \qquad (a_1 > a_2)$$

مثال آخر :

خلية تركيز انتقالية :

$$Ag / Ag\,NO_{3(a_1)} / Ag\,NO_{3(a_2)} / Ag$$

خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات الموجبة .

$$Ag_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+_{(a_1)} + e \qquad (1)$$

$$Ag^+_{(a_1)} + e \rightleftharpoons Ag \qquad (2)$$

$$Ag^{+}_{(a_2)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(a_1)} \qquad (3)$$

$$t_{-} NO^{+}_{3(a_2)} = t_{1} \; NO^{-}_{3} \qquad (4)$$

$$t_{+} Ag^{+}_{(a_1)} = t_{+} Ag^{+}_{(a_2)} \qquad (5)$$

ولكن : $t_{+} = 1 - t_{-}$

∴ بالتعويض فى معادلة (5) بمعادلة رقم (6) :

$$(1 - t_{-}) Ag^{+}_{(a_1)} = (1 - t_{-}) Ag^{+}_{(a_2)} \qquad (6)$$

وبجمع معادلة (3) ، (5) ، (7) :

∴ التفاعل العام للخلية :

$$Ag^{+}_{(a_2)} + t_{-} NO^{+}_{3(a_2)} + Ag^{+}_{(a_1)} - t_{-} Ag^{+}_{(a_1)} = Ag^{+}_{(a_1)} + t_{-} NO^{+}_{3(a_1)} + Ag^{+}_{(a_2)} - t_{-} ag^{+}_{(a_2)}$$

$$t_{-} NO^{-}_{3(a_2)} + t_{-} Ag^{+}_{(a_2)} = t_{-} NO^{-}_{3(a_1)} + t- Ag^{+}_{(a_1)}$$

$$t_{-} Ag\,NO_{3(a_2)} = t_{-} Ag\,NO_{3(a_1)}$$

$$E_{Cell} = - \frac{RT}{F} \; In \; \frac{a_1 \; t_{+}}{a_2 \; t_{-}}$$

$$E_{Cell} = - \frac{t_{+} RT}{F} \; In \; \frac{a_1}{a_2}$$

$$E_{Cell} = - \frac{t_{+} RT}{F} \; In \; \frac{m_1^2 \; v_1^2}{m_2^2 \; v_2^2}$$

$$E_{Cell} = - \frac{2\, t_{+} RT}{F} \; In \; \frac{m_1 \; v_1}{m_2 \; v_2}$$

$$\therefore E_{Cell} = - \frac{2\, t_{+} RT}{F} In \; \frac{m_2 \; v_2}{m_1 \; v_1}$$

أى أن القوة الدافعة الكهربية ناتجة عن انخفاض فى الطاقة الحرة الناتجة عن انتقال (مكافئ من $t_ AgNo_3$ من المحلول الذى يحتوى على نشاط a_3 إلى المحلول الذى يحتوى على نشاط a_1 لكل فاراداى يمر داخل الخلية .

∴ لابد أن تكون : $a_2 > a_1$

الخلايا التركيزية الانتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة)

مثال آخر :

$$Ag / AgCl_{(S)} , KCl_{(a_1)} / KCl_{(a_2)} , AgCl_{(S)} / Ag$$

هذه الخلية تتكون من قطبين بشرط أن يكون a1 > a2 والأقطاب تكون عكسية بالنسبة للأيونات السالبة وكذا تكون محاليل HCl متلامسة مع بعضها البعض .

∴ الانتقال يتم من جهة إلى أخرى فى الخلية فى وجود الاتصال السائلى .

١ - الأكسدة تتم عند القطب الموضوع على الجهة اليسرى من الخلية للمعادلة الآتية :

$$Cl^-_{(a_1)} + Ag_{(S)} \rightleftharpoons AgCl_{(S)} + e \qquad (1)$$

٢ - الاختزال يتم عند القطب الموضوع على الجهة اليمنى من الخلية طبقًا للمعادلة الآتية :

$$AgCl_{(S)} + e \rightleftharpoons Ag_{(S)} + Cl^-_{(a_2)} \qquad (2)$$

٣ - التفاعل العام للأقطاب عبارة عن مجموع المعادلة رقم (1) + المعادلة رقم (2)

$$Cl^-_{(a_1)} + Ag_{(S)} + AgCl_{(S)} + e \rightleftharpoons AgCl_{(S)} + e\ Ag_{(S)} + Cl^-_{(a_2)}$$

$$Cl^-_{(a_1)} \rightleftharpoons Cl^-_{(a_2)} \qquad (3)$$

أى تنتقل الإلكترونات من الجهة اليسرى للخلية إلى الجهة اليمنى فى الدائرة الخارجية ولكى تكتمل الدائرة إذن لابد من انتقال الأيونات السالبة من الجهة اليمنى إلى الجهة اليسرى عبر اتصال السائل وبالمثل تنتقل الأيونات الموجبة من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن عبر اتصال السائل أيضاً ويحدث ذلك داخل الخلية .

$$t^- Cl^-_{(a_2)} = t^- Cl^-_{(a_1)}$$

$$t^+ k^+_{(a_1)} = t^+ k^+_{(a_2)}$$

$$Ag / Ag\,Cl_{(S)} , KCl_{(a_1)} \qquad KCl_{(a_2)} , AgCl_{(S)} / Ag$$

$$Cl^-_{(a_1)} + Ag_{(S)} = AgCl_{(S)} + e \qquad AgCl_{(S)} + e = Ag_{(S)} + Cl^+_{(a_2)}$$

$$\xrightarrow{t_+} K^+$$

$$\xleftarrow{t_-} Cl^-$$

الانتقال عبر السائل

ولكن :

$$t^+ + t^- = 1 \qquad (6)$$

$$t^- = 1 - t^+ \qquad (7)$$

عند وضع معادلة (7) فى معادلة رقم (4) ينتج الآتى :

$$(1 - t^+) Cl^-_{(a_2)} = (1 - t^+) Cl^-_{(a_1)} \qquad (8)$$

وبجمع معادلة (3) ، (5) ، (8) ينتج التفاعل العام للخلية :

$$Cl^-_{(a_1)} + (1 - t^+) Cl^-_{(a_2)} + t^+ k^+_{(a_1)} =$$

$$Cl^-_{(a_2)} + (1 - t^+) Cl^-_{(a_1)} + t^+ k^+_{(a_2)}$$

$$Cl + (1 - t^+) Cl + t^+ k =$$

$$Cl^-_{(a_1)} + Cl^-_{(a_2)} - t^+ Cl^-_{(a_2)} + t^+ k^-_{(a_1)} =$$

$$Cl^-_{(a_2)} + Cl^-_{(a_1)} - t^- Cl^-_{(a_1)} + t^+ k^+_{(a_2)}$$

$$Cl^-_{(a_1)} + t^+ k^+_{(a_1)} + t^+ Cl^-_{(a_2)} + Cl^-_{(a_2)} =$$

$$Cl^-_{(a_2)} + Cl^-_{(a_1)} + t^+ Cl^-_{(a_2)} + t^+ k^+_{(a_2)}$$

$$t^+ KCl_{(a_1)} = t^+ KCl_{(a_2)} \qquad (9)$$

∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية التركيزية الانتقالية العكسية للأيونات السالبة تساوى :

$$E = - \frac{RT}{F} In \frac{a_2 \; t^+}{a_1 \; t_+}$$

$$E = - \frac{RT}{F} In \frac{a_2 \; t^+}{a_1 \; t_+}$$

$$E = - t_+ \frac{RT}{F} In \frac{a_2}{a_1}$$

$$a_2 = m^2_{\pm 2} \quad v^2_{\pm 2}$$

$$a_1 = m^2_{\pm 1} \quad v^2_{\pm 1}$$

$$E = - t^+ \frac{RT}{F} In \frac{m^2_2 \; v^2_2}{m^2_1 \; v^2_1}$$

$$E = - 2\, t_+ \frac{RT}{F} In \frac{m_2 \; v_2}{m_1 \; v_1}$$

$$E = - 2\, t_+ \frac{RT}{F} In \frac{m_1 \; v_1}{m_2 \; v_2}$$

∴ لابد أن تكون القوة الدافعة الكهربية للخلية موجبة أى أن القطب الأيسر هو مصدر الإلكترونات وكذلك مصدر التيار الموجب الذى ينتقل داخل الخلية من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن وعند مرور ٢ فاراداى داخل الخلية ينتج الآتى :

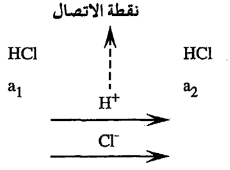
ينتقل t^+ جرام – أيون من الأيونات (k^+) من الطرف الأيسر a_1 إلى الطرف الأيمن a2 أى من المحلول (a_1) إلى المحلول (a_2) . وكذلك ينتقل -t جرام – أيون من الأيونات السالبة (Cl^-) فى الاتجاه العكسى أى من الطرف الأيمن إلى الطرف الأيسر .

أى أن القوة الدافعة الكهربية تعتمد على انتقال t^+KCl من الطرف الأيسر (a_1) إلى الطرف الأيمن (a_2) . أى أن القوة الدافعة الكهربية للخلية ناتجة عن انخفاض فى الطاقة الحرارية للخلية نتيجة لمرور ١ فاراداى فى الخلية ويحدث انتقال واحد مكافئ t^+KCl من الطرف الأيسر (a_1) إلى الطرف الأيمن (a_2) .

جهد الاتصال

جهد الاتصال :

هو ذلك الجهد الناتج عن انتقال الأيونات الموجبة والسالبة عبر اتصال السائل بسرعات مختلفة .



يفرض أن سرعة أيون الكلوريد أكبر من سرعة أيون الهيدروجين لنتج من عملية الانتقال طبقة مزدوجة من الشحنة الموجبة والسالبة على طرفى نقطة الاتصال وتكون ما يشبه بالمكثف الكهربى :

−	+
−	+
−	+
−	+

وأى مكثف كهربى له فرق جهد وبالتالى فإنه ينشأ فرق جهد عند نقطة الاتصال يسمى بجهد الاتصال .

∴ . تقدير جهد الاتصال فى خلية تركيزية انتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات الموجبة) . القوة الدافعة الكهربية للخلية التى أمامك : $(a_2 > a_1)$

$$H_2\,(g\,,P=1\text{ atm})\,/\,HCl_{(a_1)}\,/\,HCl^{-}_{(a_2)}\,/\,H_2\,(g\,,P=1\text{ atm})$$

التى تعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_{Cell} = \frac{2\,t_{-}\,RT}{F}\,\text{In}\,\frac{m_2\ v_2}{m_1\ v_1} \qquad (1)$$

ونجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية نجد أن مجموع جهد القطبين وجهد الاتصال .

$$E_{Cell} = E_1 + E_2 + E_J \qquad (2)$$

القوة الدافعة الكهربية للخلية : E_{Cell}

جهد قطب الأكسدة : E_1

جهد قطب الاختزال : E_2

جهد الاتصال : E_J

ولكن مجموع جهد القطبين يساوى :

$$E_1 + E_2 \qquad (3)$$

لأن التفاعل العام للقطبين يساوى :

$$H^{-}_{(a_2)} = H^{+}_{(a_2)} \qquad (4)$$

$$E_1 + E_2 = -\frac{RT}{F}\,\text{In}-\frac{(a_H+)_1}{(a_H+)_2} \qquad (5)$$

$$= -\frac{RT}{F}\,\text{In}-\frac{(a_H+)_2}{(a_H+)_1} \qquad (6)$$

$$= - \frac{RT}{F} \ln - \frac{(m_{H^+} v_{H^+})_2}{(m_{H^+} v_{H^+})_1} \qquad (7)$$

∴ جهد اتصال السائل يساوى :

$$E_J = E_{Cell} - (E_1 + E_2) \qquad (8)$$

$$E_J = \frac{2 t^- RT}{F} \ln \frac{m_{\pm 2}\, v_{\pm 2}}{m_{\pm 1}\, v_{\pm 1}} - \frac{88\, RT}{F} \ln \frac{(m_{H^+} v_{H^+})_2}{(m_{H^+} v_{H^+})_1} \qquad (9)$$

$$(m_{H^+})_1 = m_{\pm 1}$$

وكذلك معامل النشاط للأيون يساوى معامل النشاط المتوسط للإلكتروليت :

$$(V_{H^+})_2 = V_2$$

$$(V_{H^+})_1 = V_1$$

∴ من معادلة (9) تصبح كالآتى :

$$E_J = \frac{2 t^- RT}{F} \ln \frac{m_2\, v_2}{m_1\, v_1} - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2\, v_2}{m_1\, v_1}$$

$$E_J = (2 t^- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2\, v_2}{m_1\, v_1}$$

ولكن $t^+ + t^- = 1$ ∴ $(t^+ + t^-)$ تحل محل واحد .

من المعادلة السابقة (11) :

$$E_J = (2 t^- + t^+ - t^+ - t^-) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2\, v_2}{m_1\, v_1}$$

$$E_J = (t^- + t^+) \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2\, v_2}{m_1\, v_1} \qquad (12)$$

ونجد أن المعادلة رقم (12) تعطى جهد الاتصال وجهد الاتصال يعتمد على نشاط الإلكتروليت وكذلك على الفرق فى عدد الانتقال بين الأيونات السالبة . والموجبة للإكتروليت . وعندما يكون الإلكتروليت مكون من أيونات لها نفس السرعة أى لها نفس مدة الانتقال $(t^+ = t^-)$ فى هذه الحالة يكون جهد الاتصال يساوى : صفر .

وهذه حقيقة وعندما نستخدم KCl كقنطرة ملحية فى الخلايا التى تحتوى على جهد اتصال فإننا نجد أن عدد الانتقال متساوى بالنسبة للأيونات أى أن $t^+ = t^-$

١١ – تقدير جهد الاتصال فى خلية تركيزية انتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة)

$$(a_1 > a_2)$$

$$Ag / AgCl_{(S)} , HCl_{a_1} / HCl_{(a_2)} , AgCl_{(S)} / Ag$$

الخلية التى أمامك عبارة عن خلية تركيزية انتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة) .

القوة الدافعة الكهربية للخلية : $E_{Cell} = \frac{2 t^- RT}{F} \ In \ \frac{m_1 \ v_1}{m_2 \ v_2}$ (1)

تفاعل الأقطاب : $Cl^-_{(a_1)} = Cl^-_{(a_2)}$ (2)

جهود الأقطاب :

$$E_1 + E_2 = - \frac{RT}{F} In \ \frac{m_2 \ v_2}{m_1 \ v_1} = - \frac{RT}{F} In \ \frac{m_1 \ v_1}{m_2 \ v_2} \quad (3)$$

جهد الاتصال E_j يساوى : (5)

$$E_j = E_{Cell} + E_{(1+2)} \quad (5)$$

$$E_j = 2 t^+ - \frac{RT}{F} In \ \frac{m_1 \ v_1}{m_2 \ v_2} - \frac{RT}{F} \ In \ \frac{m_1 \ v_1}{m_2 \ v_2} \quad (6)$$

$$E_j = (2 t^+ - 1) \ \frac{RT}{F} \ In \frac{m_1 \ v_1}{m_2 \ v_2} \quad (7)$$

تطبيقات على القوة الدافعة الكهربية

تقدير عدد الانتقال من القوة الدافعة الكهربية للخلايا :

ونجد أن الخلايا التركيزية الانتقالية تحتوى قوتها الدافعة على عدد الانتقال الذى يمكن حسابه من نشاط الإلكتروليت وقيمة القوة الدافعة للخلية كما فى المعادلات التى أمامك :

$$E_{Cell} = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (1)$$

(خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات الموجبة)

$$E_{Cell} = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (2)$$

(خلية تركيزية انتقالية والأقطاب عكسية للأيونات السالبة)

ومن الممكن حساب الانتقال t^+ & t^- من قياسات القوة الدافعة الكهربية للخلايا بدون معرفة نشاط الإلكتروليت .

١ - بالنسبة للخلية التركيزية الانتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات الموجبة) :

مثل : $M / MX_{(a_1)} / MX_{(a_2)} / M$

القوة الدافعة الكهربية :

$$E_t = \frac{t - RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (1)$$

لو أخذنا نفس الخلية التركيزية السابقة بدون انتقال (مثال ذلك) :

$$M / MX_{(a_1)} / X - X / MX_{(a_2)} / M$$

$$a_2 > a_1 \qquad MX_{(a_2)} \rightleftharpoons MX_{(a_1)}$$

∴ القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$$ECell = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad (2)$$

وبقسمة معادلة (1) بواسطة معادلة (2) ينتج الآتى :

$$\frac{E_t}{E} = \frac{t_- RT/T \ In \ a_2/a_1}{RT/F \ In \ a_2/a_1} \quad (3) \quad , t_- = E_t / E$$

$$t_- = \frac{E_t}{E} \quad (4)$$

ومن المعادلة السابقة نجد أن t_- عبارة عن النسبة بين القوة الدافعة الكهربائية للخلية التركيزية الانتقالية والقوة الدافعة الكهربائية للخلية التركيزية غير انتقالية المناظرة .

ويمكن بحساب t_- معرفة t_+ حيث $t_+ = 1 - t_-$

٢ - بالنسبة للخلايا التركيزية الانتقالية (الأقطاب عكسية للأيونات السالبة) :

مثال ذلك : $a_1 > a_2 \ X/MX_{(a_1)} / MX_{(a_2)} / X$

القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية :

$$E = \frac{t_a + RT}{F} \ In \ \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

لو أخذنا الخلية التركيزية غير انتقالية المناظرة :

$$X / MX_{(a_1)} / M - M / MX_{(a_2)} / X$$

$$MX_{(a_1)} \rightleftharpoons MX_{(a_2)}$$

∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E = \frac{RT}{F} \ In \ \frac{a_1}{a_2} \quad (2)$$

عند قسمة معادلة (1) بواسطة معادلة (2) ينتج أن :

$$\frac{E_t}{E} = \frac{t^+ RT/T \ In \ a_1/a_2}{RT/F \ In \ a_1/a_2} = t_+ \quad (3)$$

وبالمثل يمكن حساب -t حيث $t_- = 1 - t_+$

الجهود القياسية وثوابت الاتزان

الجهد القياسى والقوة الدافعة الكهربائية للخلية تستخدم أيضًا فى الحصول على ثوابت الاتزان . وطبقًا للمعادلة الآتية :

$$\Delta F^\circ = - n FE^\circ \qquad (1)$$

وهذه المعادلة تستخدم لتقدير ΔF° لأى تفاعل كهروكيميائى .

وكذلك توجد معادلة أخرى تربط ΔF° بثابت الاتزان Ka الذى يعطى بالمعادلة الآتية :

$$\Delta F^\circ = - RT \text{ Un } K_a \qquad (2)$$

من معادلة (1) ومعادلة (2) ينتج الآتى :

$$- n FE^\circ = - RT \text{ In } K_a \qquad (3), \quad F^\circ = \frac{RT}{F} \text{ In } K_a$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب Ka من E° للخلية أو حساب E° للخلية من ثابت الاتزان ولتعيين ثابت الاتزان لأى تفاعل عند درجة حرارة معينة يجرى الآتى :

(أ) يعتبر التفاعل المعطى تفاعل كلى للخلية الموجبة لهذا الغرض .

(ب) يمكن اشتقاق معادلة لكل قطب بنفسه يعادل التفاعل فى قطبين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .

(جـ) يمكن بواسطة معرفة نوع معادلة القطب الاستدلال على نوع القطب وكذلك قطبيته أى إذا كان التفاعل هو تفاعل أكسدة فيكون القطب المناظر هو القطب السالب . وإذا كان التفاعل هو تفاعل اختزال فيكون هو القطب الموجب وهكذا .

ولتعيين ثابت الاتزان لأى تفاعل عند درجة حرارة معينة يجرى الآتى :

(أ) نعتبر التفاعل المعطى تفاعلاً كليًا.

(ب) يمكن اشتقاق معادلة لكل قطب بتقسيم معادلة التفاعل إلى تفاعلين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .

وكأن معادلة التفاعل الكلى أعيد إرجاعها إلى معادلتى تفاعل الأقطاب .

(جـ) يمكن بواسطة معرفة نوع معادلة القطب الاستدلال على نوع القطب وكذلك قطبيته أى إذا كان التفاعل هو تفاعل أكسدة فيكون القطب المناظر القطب السالب . وإذا كان التفاعل هو تفاعل اختزال فيكون هو القطب الموجب وهكذا .

(د) يمكن حساب الجهد القياسى للخلية من المعادلة :

$$E^{\circ}_{Cell} = E^{\circ}_{oxidn} + E^{\circ}_{redn}$$

وبعدها يمكن حساب ثابت الاتزان كما سبق .

وفيما يلى أمثلة كيفية تطبيق النقاط السالفة .

مثال (١) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :

$$Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu$$

حيث :

$E^{\circ}_{Zn/Zn^{++}} = + 0.7$ Volt , $E^{\circ}_{Cu/Cu^{++}} = - 0.3$ Volt

الحل

نعتبر التفاعل تفاعلاً كليًا لخلية يراد تصميمها وأول خطوة هو تقسيم هذا التفاعل إلى تفاعلين أحدهما أكسدة والآخر اختزال .

نلاحظ أن كل حد فى الطرف الأيسر وناظرها حد فى الطرف الأيمن فمثلاً Zn فى الطرف الأيسر وناظره Zn^{++} .

لذلك نكتب : $Zn \rightleftharpoons Zn^{++}$

وبعد ذلك نوزن المعادلة من ناحية الذرات (وليس الأيونات) ثم من ناحية الشحنات فنجد أنها موزونة من ناحية الذرات ولكى نوزنها من ناحية الشحنات نكتب : $Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e$

وهذا هو تفاعل الأكسدة ومن معرفتنا لأنواع الأقطاب نجد أنه قطب الزنك Zn / Zn^{++}

بوزن المعادلة من الشحنات فإن : $Zn^{++} + 2e \rightleftharpoons Cu$

وهذا هو تفاعل الخلية الموجب (الاختزال) .

والقطب المناظر هو : Cu / Cu^{++}

∴ الخلية المراد تصميمها هى : $Zn / Zn^{++} \ // \ Cu^{++} / Cu$

$E^\circ_{Cell} = E^\circ_{Zn/Zn^{++}} + E^\circ_{Cu^{++}/Cu}$ or

$E^\circ_{Cell} = E^\circ_{Zn/Zn^{++}} - E^\circ_{Cu/Cu^{++}}$

بالتعويض نجد أن : $E^\circ_{Cell} = 0.7 - (-0.3) = 1 \text{ Volt}$

ولكن : $E^\circ_{Cell} = \dfrac{0.05916}{Z} \log K$

ويمكن حساب K وهى تساوى :

$$\log K = \frac{E^\circ_{Cell} \cdot 2}{0.05916}$$

$$\log K = \frac{2 \times 1}{0.05916} = 33.8006 \qquad \therefore K = x\ 10^{33}$$

مثال (٢) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :

$$AgCl_{(S)} + Br^- \rightleftharpoons AgBr_{(S)} + Cl^-$$

الحــل

نعتبر التفاعل هو عبارة عن تفاعل كلى للخلية المراد تصميمها ونحدد كل الحدود المناظرة فى طرفى المعادلة :

$$AgCl + Br^- \rightleftharpoons AgBr + Cl^-$$

يمثل النصف الأول : $AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Cl^-$

ويمثل النصف الثانى : $Br^- \rightleftharpoons AgBr$

ويجىء دورنا لوزن المعادلتين من ناحيتى الذرات ثم الشحنات فى النصف الأول بنقص المعادلة فى طرفها الأيمن ذرة فضة .

$$AgCl \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

ومن ناحية وزن الشحنات ينقص إلكترون فى الطرف الأيسر وبذلك يصبح التفاعل كاملا هو : $e + AgCl \rightleftharpoons Ag + Cl^-$

وهو تفاعل الاختزال والقطب هو : $Ag / AgCl / Cl^-$

وكذلك بالنسبة للنصف الثانى : $Br^- + Ag \rightleftharpoons AgBr + e$

وهو القطب السالب . $Ag / AgBr / Br^-$

∴ الخلية هى : $Ag / AgBr / Br^- \ // \ Cl^- / AgCl / Ag$

$$E^\circ_{Cell} = E^\circ_{Ag / AgBr / Br^-} - E^\circ_{Ag / AgCl / Cl^-}$$

حاصل الإذابة والقوة الدافعة الكهربية

إذابة أى ملح شحيح الذوبان مثل AgBr يعطى بالمعادلة الآتية :

$$AgBr_{(a)} \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \qquad (1)$$

ونجد أن الناتج من حاصل ضرب نشاط الأيونات الموجبة والسالبة يساوى حاصل الإذابة وحاصل الإذابة K_s هو عبارة عن ثبات الاتزان الذى يحدث بين

أيونات الفضة والبروميد مع الملح الشحيح الذوبان . بروميد الفضة $AgBr_{(S)}$. ويوجد علاقة تربط الجهد القياسى للخلية مع حاصل الإذابة .

ومن ثم نحضر قطبين بشرط أن التأثير عبارة عن التفاعل السابق ومن معالدة الخلية ممكن حساب حاصل الإذابة لبروميد الفضة $AgBr_{(a)}$ ولكى نحصل على التفاعل السابق لابد أن نحضرقطبين أحدهما قطب الفضة والآخر $Ag/AgBr_{(S)}, Br^-$ قطب الفضة وبروميد الفضة .

(١) بالنسبة لقطب الفضة فيتم الأكسدة عند هذا القطب .

$$Ag_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+ + e \qquad (2)$$

(٢) بالنسبة لقطب الفضة ، وبروميد الفضة يتم الاختزال عند هذا :

$$e + AgBr_{(S)} \rightleftharpoons Ag_{(S)} + Br^- \qquad (3)$$

والتفاعل العام للخلية عبارة عن جمع معادلة (2) ومعادلة (3)

$$AgBr_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+ + Br^- \qquad (4)$$

والمعادلة (4)عبارة عن المعادلة رقم (1) ومن جدول جهد الأقطاب القياسية يمكن حساب E° لكل من قطب الفضة وقطب بروميد الفضة :

$$E^\circ_{Cell} = E^\circ_{Ag} + E^\circ_{Ag} / Ag\,Br_{(S)}$$

$$E^\circ_{Cell} = -0.7991 + 0.0711 = -0.7280 \text{ Volts at } 25^\circ C.$$

ومن المعادلة رقم (4) ممكن حساب حاصل الإذابة لبروميد الفضة :

$$E^\circ_{Cell} = \frac{RT}{nF} . \ln K_S$$

$$= 0.7280 = 0.05916 \log_{10} K_S$$

$$\log_{10} K_s = \frac{-0.7280}{0.05916}$$

$$\log_{10} K_s = -12.3056 = 13.6944$$

$$\therefore K_s = 4.9477 \times 10^{-13} \text{ gm mole}^2 / l^2$$

وهذه القيمة لحاصل الإذابة K_s من هذه المعادلة تتقارب مع القيمة الحقيقية لحاصل الإذابة الذى يساوى : $K_s = 7.7 \times 10^{-13}$

وتوجد طريقة أخرى لحساب حاصل الإذابة وتعد هذه الطريقة لحساب حاصل الإذابة لملح شحيح الذوبان من قياس جهد القطب الذى يكون عكسيًا مع أحد أيونات الملح الشحيح الذوبان . ويغمس قطب الفضة فى محلول ٠,١ ع لكلوريد البوتاسيوم المشبع بمحلول كلوريد الفضة بواسطة إضافة نقطتين من نترات الفضة على محلول ٠,١ ع كلوريد البوتاسيوم - ويتصل بهذا القطب قطب آخر موجب هو قطب .

∴ الخلية تركيبها كالآتى :

Ag / KCl (0.1 N) , saturated by AgCl // قطب الكالوميل

حيث إن : قطب الكالوميل عبارة عن 0.1 N كولوم .

أى يمكن كتابة الخلية على النحو التالى : $Ag / Ag^+ // calomel$

وهنا يوجد اتزان بين فلز الفضة وأيونات الفضة الناتجة عن تحلل .

$$AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

∴ القوة الدافعة للخلية عند درجة ٢٥م تساوى 0.0494 Volt

$$E_{Cell} = E_{Ag / Ag^+} + E_{calomel} \qquad 0.0494 = E_{Ag} + 0.3338$$

$$E_{Ag} = 0.0494 - 0.3338 \qquad E_{Ag} = - 0.2844 \text{ Volt.}$$

ولكن E_{Ag} تساوى :

$$E_{Ag} = E^{\circ}_{Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}$$

∴ نشاط أيونات الفضة الموجودة فى المحلول يساوى :

$$- 0.2844 = -0.7991 - 0.05916 \log a_{Ag^+}$$

$$\log10 \ a_{Ag^+} = - \frac{0.5147}{0.05916} = - 8.700 \ \therefore \ a_{Ag^+} = 2.00 \times 10^{-9}$$

وبالنسبة لنشاط أيونات الكلوريد فنأخذ من التركيز ٠,١ ع ومعامل النشاط المتوسط لكلوريد البوتاسيوم الموجود عند هذا التركيز ويساوى . 0.769

∴ ممكن حساب حاصل الإذابة K_S لكلوريد الفضة عند درجة ٢٥م

من هذه المعادلة :

$$K_s = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

$$= (2.00 \times 10^{-9}) (0.1 \times 0.769) = 1.54 \times 10^{-10} \text{ gm mole}^2 / l^2$$

وهذه القيمة تتقارب مع قيمة K_s الناتجة من حساب الكيمياء الحرارية عند درجة ٢٥ م التى تساوى : 1.76×10^{-10} gm mole^2 / l^2

وهناك طريقة ثالثة (استخداماتها فى المعمل) ولذلك باستخدام خلية التركيز الانتقالية :

$$Ag / AgCl , KCl \; / \; KNO_3 \; / \; AgNO_3 \; / \; Ag$$

$$\begin{pmatrix} m = 0.1 \\ \gamma = 0.8 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} m = 0.1 \\ \gamma = 0.9 \end{pmatrix}$$

وهنا يمكن كتابة الخلية على النحو التالى :

$$Ag / Ag^+_{a_1} \; // \; Ag^+_{a_2} \; / Ag$$

$$a_{Ag^+} (a_1) < a_{Ag^+} (a_2)$$

AgCl مصدرها   AgNO$_3$ مصدرها

$$E_{Cell} = \frac{0.059}{1} \log \frac{a_2}{a_1}$$

$$a_2 = (m \, \upsilon) \; AgNO_3 = 0.1 \times 0.5$$

وحيث إن   مجهولة = a_1 وتقريباً $E_{Cell} = 0.42$ Volt

∴ يمكن حساب : $(a_{Ag^+}) \; AgCl = a_1$

وبذلك يمكن حساب K_s على أساس :

$$K_s = (a_{Ag^+})_{AgCl} \times (a_{Cl^-})_{KCL} = a_1 \times (m\gamma)_{KCl}$$
$$= a_1 \times (0.1 \times 0.8)$$

قياس رقم الهيدروجين للمحاليل بواسطة جهود الأقطاب

ومن أهم التطبيقات على القوة الدافعة الكهربائية تقدير الرقم الهيدروجينى للمحاليل المختلفة . والخلية التى تستخدم لتعيين الرقم الهيدروجينى للمحاليل بواسطة فرق جهد الأقطاب تتكون من قطب عكسى لأيونات الهيدروجين وهذا القطب يغمس فى المحلول المراد تعيين رقمه الهيدروجينى بينما القطب الآخر عبارة عن قطب الكالوميل . والاتصال بين الأقطاب إما عن طريق القنطرة الملحية (Salt bridge) أو غمس قطب قياسى مباشرة فى المحلول المراد تعيين رقمه الأيدروجينى .

والقوة الدافعة الكهربية للخلية E تقاس بواسطة فرق الجهد بين القطبين . وعند طرح جهد الكالوميل من القوة الدافعة الكهربية للخلية ينتج جهد قطب الهيدروجين الذى منه يحسب الرقم الهيدروجينى بالمحلول .

ويوجد ثلاثة أقطاب لتعيين الرقم الهيدروجينى للمحاليل عن طريق فرق الجهد وهذه الأقطاب كالآتى :

قطب الهيدروجين – قطب كوين هيدرون – قطب الزجاج .

ويوجد قطب آخر هو $Sb/Sb_2O_{3(S)}$ أنتيمون – ثالث أكسيد الأنتيمون ، وهذا القطب مناسب لتعيين نقطة التعادل بين الحمض والقاعدة بواسطة فرق الجهد وغير مناسب لتعيين الرقم الهيدروجينى للمحاليل .

قطب الهيدروجين

ويعتبر قطب الهيدروجين قطبًا غازيًا يكون فى حالة اتزان مع أيونات الهيدروجين الموجودة فى المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى ويساعد على ذلك وجود عامل مساعد وهو قطب البلاتين المغطى بطبقة من البلاتين الأسود .

وقطب الهيدروجين يمثل بالرمز الآتى :

$Pt, H_{2(PH_2)} / H^+ (a_{H^+})$

∴ التفاعل الذى يحدث عند ذلك القطب يعطى بالمعادلة الآتية :

$$^1/_2\, H_{2(g,PH_2)} \rightleftharpoons H^{++}_{(a_{H^+})} + e \qquad (1)$$

وجهد قطب الهيدروجين يعبر عنه بالمعادلة :

$$E_{H_2/H^+} = E^\circ E_{H_2/H^+} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P^{1/2}_{H_2}} \qquad (2)$$

$$E_{H_2/H^+} = E^\circ E_{H_2/H^+} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{F} \ln P^{1/2}_{H_2} \qquad (3)$$

والمعادلة الأخيرة تعطى قطب الهيدروجين عند ضغط = P_{H_2} أيونات الهيدروجين نشاطها يساوى a .

ولكن 0 = E_{H_2/H^+} عند ١ جوى

$$E_{H_2/H^+} = - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$E_{H_2/H^+} = 0.05916\ pH$ عند درجة ٢٥ م .

أى أن جهد قطب الهيدروجين يعتمد على رقم الهيدروجين للمحلول ولكى تكتمل الدائرة لابد من اتحاده مع قطب آخر وهو قطب الكالوميل القياسى وبالتالى تقاس القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$KCl, Hg_2 Cl / Hg$ // المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى /

$pt, H_2 (p = 1)$ arm

∴ القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعطى بالمعادلة :

$$E_{Cell} = E_{H_2/H^+} + E_{Calomel}$$

$E_{Cell} = 0.05916\ pH + E_{Calomel}$ عند درجة ٢٥ م .

$$PH = \frac{E_{Cell} - E_{Calomel}\ (redu.)}{0.05916}$$

ولكن قيم $E_{Calomel}$ وجهد الخلية E_{Cell} معرفة وبالتالى يمكن معرفة قيمة pH للمحلول المراد قياسه .

العوامل التى تؤثر على قطب الهيدروجين وتجعله غير عكسى :

١ - يتأثر قطب الهيدروجين بالشوائب الفلزية مثل $Ag H_3$, $H_2 S$ وغازات أخرى ويسلك سلوك غير عكسى ولذلك يجب إشعال تيار من الهيدروجين النقى حول القطب . ويحضر غاز الهيدروجين النقى من تفاعل الحامض مع الخارصين وبين الغاز فى محلول قلوى من برمنجنات البوتاسيوم للتخلص من الشوائب وفى محلول البيروجالول القلوى للتخلص من الأكسجين ثم فى محلول مخفف من حامض الكبريتيك للتخلص من أى رذاذ قلوى ثم فى الماء للتخلص من أى أثر حمض ثم فى عينة صغيرة من المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى ثم بعد ذلك فى المحلول ذاته .

٢ - لا يمكن استعمال قطب الهيدروجين فى المحاليل التى تتأثر كيميائيًا بالغاز فلا يجوز استعماله فى المحاليل المؤكسدة مثل النترات والكلورات والبرمنجنات والبيكروبوما وأملاح الحديديك .

٣ - لا يمكن استخدام المحاليل التى تحتوى على أيونات الفلزات النبيلة مثل الذهب والفضة والزئبق .

لتوضيح حساب الهيدروجينى من قطب الهيدروجين نأخذ هذا المثال :

Pt , $H_{2(PH_2)}$ / Solution (PH = x) // IN Calomel

$E_{Cell} = 0.5164$ Volt at 25°C. $\qquad E_{Cell} = E_{H_2} / H^+ + E_{Calomel}$

$E_{H_2 / H^+} = E_{Cell} - E_{Calomel} = 0.5164 - 0.2800$

$E_{H_2 / H^+} = 0.2364$ Volt.

ونجد أن القوة الدافعة الكهربية المقاسة لتعيين الرقم الهيدروجينى تعتمد كذلك على ضغط الهيدروجين الخارج من المحلول والضغط البارومترى لغاز الهيدروجين .

نجد أن الضغط البارومترى = ضغط الهيدروجين + ضغط بخار الماء .

∴ ضغط الهيدروجين = الضغط البارومترى - ضغط بخار الماء

$P_{barometer} = P_{H_2} + P_{H_2O}$

ولكن : P_{H_2O} at 25°C = 23.8 mm Hg $\quad P_{barometer} = 754.1$ mm Hg

$P_{barometer} = 754.1$ mm Hg

$$P_{H_2} = 730.3 = \frac{730.3}{760} = 0.961 \text{ atm}$$

ولكن : $P_{H_2} = 0.2364 \quad , \quad P_{H_2} = 0.9611$ atm.

$$E_{H_2/H^+} = -\frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{F} \ln P_{H_2}^{1/2}$$

$$E_{H_2/H^+} = 0.05916\, pH + \frac{0.05916}{2} \log_{10} 0.961$$

$$E_{H_2/H^+} = 0.05916\, pH + 0.0298 \log_{10} 0.961$$

$$0.2364 = 0.05916\, pH + 0.02980\,(-0.01728)$$

$$0.2364 = 0.05916\, pH - 0.0005$$

$$0.05916\, pH = 0.2364 + 0.0003 \qquad pH = \frac{0.05916}{2}$$

ونجد أن الضغط الصحيح بالنسبة للقوة الدافعة الكهربائية ذى قيمة صغيرة جداً .

قطب الكوبنهيدرون

وهذا القطب يستخدم فى تعيين الرقم الهيدروجينى للمحاليل . ويتكون القطب السالب من سلك من البلاتين أو الذهب ثم يغمس فى المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى بشرط أن يكون هذا المحلول مشبع بالمركب العضوى الشحيح الذوبان وهو الكوبنهيدرون .

ونجد أن الكوبنهيدرون عبارة عن خليط متساوى التركيز من الكوبنهيدرون والكونيين ونجد هذا عند إذابته فى المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى . ويمكن تمثيل تفاعل القطب بالمعادلة الآتية :

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \quad (1)$$

$$H_2Q \rightleftharpoons Q + 2H^+ + 2e \quad (2)$$

ويعتبر قطب الكوبنهيدرون قطب أكسدة واختزال .

∴ جهد قطب الكوبنهيدرون يعطى بالمعادلة الآتية :

$$E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{2F} \ln \frac{A^2_{H^+}\ A_Q \quad a^2_{H^+} \cdot a_Q}{{}^2{}_{H_2Q} \qquad a_{H_2Q}} \quad (3)$$

جهد الكوبنهيدرون للأكسدة والاختزال $= E_Q$

الجهد القياسى للكوبنهيدرون $= E^\circ_Q$

نشاط أيونات الهيدروجين فى المحلول $= E_{H^+}$

نشاط الكوبنيون $= a_Q$ نشاط الكوبنهيدرون $= a_{H_2Q}$

ولكن نجد أن : $a_Q = a_{H_2Q}$

$$E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{2F} \ln a^2_{H} + \quad (4)$$

$$E_Q = E^\circ_Q - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (5)$$

$$E_Q = E^\circ_Q - 0.05916 \ \log_{10} H^+ \quad (6)$$

$$E_Q = E^\circ_Q + 0.05916 \ pH \quad (7)$$

معنى ذلك أن جهد هذا القطب يعتمد على رقمه الهيدروجينى للمحلول المراد قياسه وبمقارنة جهد قطب الكوبنهيدرون وقطب الهيدروجين أمكن حساب E°_Q .
(أكسدة) $E^\circ_Q = -0.6994$ Volt. (اختزال) $E^\circ_Q = 0.6994$ Volt. عند درجة ٢٥م.

ولقياس رقم الهيدروجين للمحاليل نوصل قطب الكالوميل مع قطب الكوبنهيدرون ونجد أن وضع قطب الكوبنهيدرون فى الخلية يعتمد على pH المحلول المراد قياسه .

الوضع الأول :

عند pH أقل من 7.1 نجد أن قطب الكالوميل يحدث له أكسدة وقطب الكوبنهيدرون يحدث له اختزال ويصبح الوضع هو :

(-) $Hg / Hg_2 Cl_2 : KCl_{(a_{KCl})}$ / المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني المشبع بالكوبنهيدرون / (+) pt

$pH < 7.1$

والتفاعل الذى يحدث فى الخلية يمكن تمثيله على النحو التالى :

$$2\,Cl^- + 2\,Hg_{(S)} \rightleftharpoons Hg_2\,Cl_{2(S)} + 2\,e \qquad \text{(أكسدة)}$$

$$C_6\,H_4\,Q_2 + 2\,H+ + 2\,e = C_6\,H_4\,(OH)_2 \qquad \text{(اختزال)}$$

$$E_{Cell} = E_{Calomel} + E_Q = E_{CAlomel} - E_Q$$

$$E_{Cell} = E_{Calomel} - E^\circ_Q - 0.05916\ pH$$

$$E_{Cell} = -\ 0.2420 + 0.6994 - 0.05916\ pH$$

$$0.05916\ \ pH = 0.4574 - E_{Cell} \quad \therefore pH = \frac{0.4574 - E_{Cell}}{0.05916}$$

الوضع الثانى :

عند pH أكبر من 7.1 نجد أن قطب الكالوميل يحدث له اختزال وقطب الكوبنهيدرون يحدث له أكسدة .

(-) pt / المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجيني المشبع بالكوبنهيدرون // (+) Calomel $\qquad pH > 7.1$

$$E_{Cell} = E_Q + E_{Calomel}$$

$$E_{Cell} = E^\circ + 0.05916\ pH + E_{Calomel}$$

$$E_{Cell} = -\ 0.6994 + 0.05916\ pH + 0.242\ \ = -\ 0.4574 + 0.05916\ pH$$

$$pH \ = \ \frac{0.4574 - E_{Cell}}{0.05916}$$

ومن المشاهدات العملية وجد أن قيمة E موجبة عندما يكون الكوبنهيدرون قطبًا موجبًا وسالبة عندما يكون قطب الكوبنهيدرون سالبًا .

الوضع الثالث :

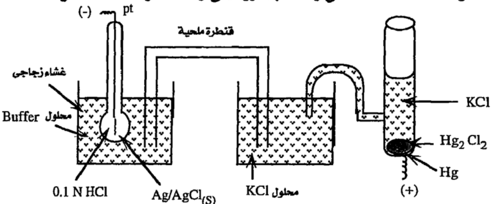
وعند قيمة pH = 7.1 نجد أن قيمة E = O وبالتالى تستخدم أى معادلة من المعادلتين السابقتين لتعيين pH للمحاليل بواسطة الكوينهيدرون .

ويستخدم قطب الكوينهيدرون في الحالات التى لا يمكن أن يستخدم فيها قطب الهيدروجين.

القطب الزجاجى

لقد لاحظ العالم هابر عندما يوجد محلولين مختلفين فى الرقم الهيدروجينى ويفصلهما غشاء زجاجي ينشأ فرق جهد عند هذا الغشاء وقيمة هذا الجهد تعتمد أساساً على الاختلاف فى الرقم الهيدروجينى للمحلولين . ومن القاعدة السابقة أمكن تصميم القطب الزجاجى الذى يكون فيه رقم الهيدروجين لأحد المحلولين ثابتا والآخر متغير وكذلك يكون الجهد الناشئ للقطب يعطى بالمعادلة الآتية : $E_Q = E^{\circ}_Q + 0.05916\ pH$ at 25°C

والقطب الزجاجى يتكون من قطب الفضة وكلوريد الفضة Ag. AgCl فى محلول 0.1 HCl الثابت فى رقمه الهيدروجينى وهذا المحلول يحفظ داخل الغشاء.



ويتصل القطب الزجاجي مع قطب الكالوميل بواسطة قنطرة ملحية

$Ag / AgCl_{(S)}$ 0.1 N HCl / Glass membrene // Calomel

المحلول المراد قياس رقمه الهيدروجينى لتكوين الخلية :

$Ag / AgCl_{(S)}$ 0.1 N HCl / Glass membrene // Calomel

المحلول المراد رقمه الهيدروجينى

∴ جهد الخلية تعطى بالمعادلة الآتية : $E_{Cell} = E_G + E_{Calomel}$

∴ قيمة E_G ممكن تقديرها من القوة الدافعة الكهربية للخلية وبالتالى فإن قيمة pH للمحلول يمكن تعيينها . ونجد أن هذا القطب مناسب لتقدير pH للمحاليل المختلفة .

ويعتبر القطب الزجاجي قطب عالمى لقياس pH للمحاليل ويحتوى على مدى واسع من القياس يبدأ من الصفر حتى pH تساوى 14 .

أمثلة محلولة

١ - إذا وضع قطب الهيدروجين فى محلول من فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينى $C_8 H_5 O_4 K$ الذى يحتوى على pH تساوى 4 . وعند اتحاد قطب الهيدروجين مع قطب الكالوميل المشبع بمحاليل KCl وجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.4765 Volt عند درجة ٢٥ م . وإذا استبدل محلول فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية بمحلول آخر فى نفس الخلية وجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.7243 Volt عند نفس الدرجة . احسب pH المحلول الجديد .

الحـــل

$$(pH)_1 = \frac{E_{Cell} - E_{Cal}}{0.05916} \cong 4 \qquad E_{Cal} = 0.2399 \text{ Volt}$$

$$(pH)_2 = \frac{0.7243 - 0.2399}{0.05916} \cong 8$$

٢ - عند اتحاد قطب الكوبنهدرون الذى يحتوى على محلول غير معروف رقمه الهيدروجينى pH مع قطب الكالوميل KCl (0.1 N) وجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.3395 Volts عند درجة ٢٥ م . احسب pH المحلول مع العلم أن : $E_{Hg / Hg_2Cl_{2(S)}} : KCl_{(0.1 N)} = - 0.337$ Volt,

$E^\circ_G = + 0.6994$ Volt

الحـــل

$$E_{Cell} = 0.6994 - 0.05916 \text{ pH} - 0.3338$$

$$pH = \frac{0.6994 - 0.3338 - 0.3398}{0.05916} \cong 0.45$$

٣ - إذا كانت القوة الدافعة الكهربية للخلية :

$Ag / AgCl_{(S)}, HCl_{(0.1 N)}$ / Glass membrane // KCl (salt),

Buffer solution $Hg_2 Cl_{2(S)} / Hg$

تساوى 0.1120 Volt عند درجة ٢٥ م . وعند استبدال المحلول المنظم الذى له pH تساوى 4 بمحلول غير معروف رقمه الهيدروجيني وجد أن القوة الدافعة الكهربية للخلية تساوى 0.3865 عند نفس الدرجة . احسب الـ pH للمحلول المنظم الجديد مع العلم أن E_{Cal} عند درجة ٢٥ م تساوى 0.2415 Volt .

الحـــــل

(أ) فى الحالة الأولى (المحلول المعروف قيمته pH)

نجد أن : $E_G = E^\circ_G + 0.05916 \text{ pH at } 25^\circ C$

$E_G = E^\circ_G + 0.05916 \times 4 = E^\circ_G + 0.2366$

ولكن : $E_{Cell} = E_G + E_{Calomel}$ $\quad E_G = E_{Cell}$

$E^\circ_G + 0.2366 = 0.1120 - 0.2415$ $\quad E^\circ_G + 0.2366 = - 0.1295$

$E^\circ_G = - 0.2366 - 0.1293$ $\quad E^\circ_G = - 0.3661$

(ب) فى الحالة الثانية (المحلول غير المعروف قيمته pH)

$E_G = E_{Cell} - E_{Cal} = 0.3865 - 0.2415 = 0.1450$

$0.1450 = - 0.3661 + 0.05916 \text{ pH}$

$$pH = \frac{0.5111}{0.05916} \cong 8.6$$

المراجـــع

1. K. J. Laidler, **Reaction Kinetics**, Iand II, Pergamon Press, Oxford 1970.
2. W. J Moore, **Physical Chemistry** 5th Ed., Longman Ltd, London 1972.
3. M. F. R. Mulcahy, **Gas Kinetics**, Nelson, London, 1973.
4. J. Nicholas, **Chemical Kinetics**, Harper and Row, London, 1976.
5. M. J. Pilling, **Reaction Kinetics**, Clasendon Press, Oxford, 1975.
6. H. Eyring, S.H.lin, S.M, Lin, **Basic Chemical Kinetics**, John Wiley and Sons, New York 1980.
7. J. H. Espenson, **Chemical Kinetics and Reaction Mechanism**, McGraw - Hill Book Company, New York, 1981.
8. H. E. Avery, **Basic Reaction Kinetics and Mechanism**, The Macmillan Press Ltd, London, 1977.
9. S. W. Benson, **Thermochemical Kinetics**, John Wiley and Sons Inc., New York, 1968.
10. H. E. Avery and D. J. Shaw, **Basic Physical Chemistry Calculations**, Butteworths and co. London, 1973.
11. A. K. Vijh, **Electrochemistry of Metals and Semiconductors**, Marcel Dekker, Inc., 1973.
12. Z. G. Alus, **Fundamentals of Electrochemical Analysis**, Jahn Wiley and Sons. 1976.
13. R. Geef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, **Instrumental Methods in Electrochemistry**, John Wiley and Sons, 1985.

14. B. E. Conway and J. O'M Bockris, **Modern Aspects of Electrochemistry**. No. 11, Plenum Press, 1975.

15. R. N. Adams, **Electrochemistry at solid Electrods,** Marcel Dekker, Inc., 1969.

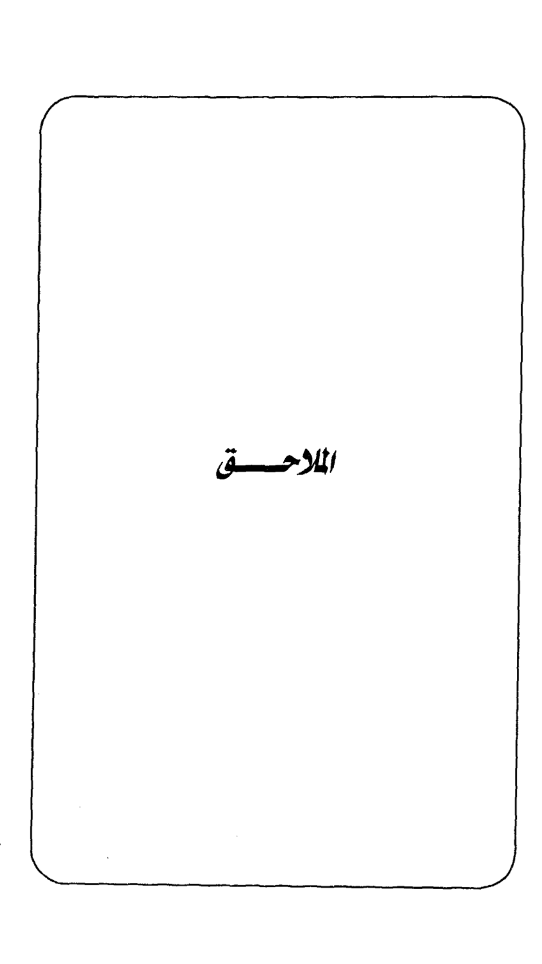
16. A. J. Bard and L. R. Faulkner, **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**, John Wiley and Sons, Ist ed. 1980.

17. M. Whitficld and D. Jagner, **Marine Electrochemistry,** John Wiley and Sons, 1981.

18. J. Robbins, Inos in Solution, **An Introduction to Electrochemistry**, Oxford University Press, 1972.

19. C. W. Davies, **Ion Association**, William Clowes and Sons, 1976.

20. C. W. Davies, **Electrochemistry**. Ist Ed. William and Sons, 1967.



الملاحق

المصطلحات العملية

Kinetics	الحركيات
Science Of Motion	علم الحركة
Dynamics	الديناميكا
Rate Of Reaction	سرعة التفاعل
Mechanism	ميكانيكية
Initial State	الحالة الإبتدائية
Final State	الحالة النهائية
System	نظام
Closed System	نظام مغلق
Open System	نظام مفتوح
Flow System	نظام إنسيابى
Derivative	مشتقة
Order	رتبه
Pseudo	كاذب
Pseudo - First Order	تفاعل كاذب من الرتبة الأولى .
Meleculasity	الجزيئية .
Bimolecular	ثنائى الجزيئية
Termolecular	ثلاثى الجزيئية
Rate Constant	ثابت السرعة

Specific Rate Constant	ثابت السرعة النوعى
Constant	ثابت
Trial Method	طريقة المحاولة
The Differential Method	الطريقة التفاضلية
Complex Reactions	التفاعلات المعقدة
Parallal	متوازى
Side	جانبى
Consecutive	متعاقب
Comptitive	متنافسة
Reversible	عكسية
Coupled	مزدوجة
Catalytic	محفزة
Initiation	البدء
Propagation	الإنتشار
Termination	الإنهاء
Branching Chain	سلسلة متشعبة
Explosion	إنفجار
Ignition	حرق
Activation Energy	طاقة التنشيط
Pre - Exponential Factor	العامل السابق للمقدار الأسى
Reactor	مفاعل

Stirring	تحريك
Theory	نظرية
Collision	تصادم
Product	ناتج
Activated	منشط
Degree Of Freedom	درجة الحرية
Frequency Factor	عامل التردد
Valleys	وديان
Saddle	مرتفع
Plateau	هضبة
Saddle Or Barrier	حاجز
Entropy	إنتروبى
Relaxation	الارتخاء
Flash Photolysis	الوميضى الضوئى
Shock Method	طريقة الصدمة
Half - Life	عمر النصف
Electrolysis	تحليل كهربائى
Corrosion	تآكل
Glase Electrode	قطب زجاجى
Calomel	كالوميل

Potentiometric Determination of pH

قياس الأس الهيدروچينى للمحاليل بواسطه جهود الأقطاب

Salt Bridge	قنطرة محلية
Hydrogen Electrode	قطب الهيدروچين
Standerd Potentiale	الجهد القياس
Concentration Cells	خلايا التركيز
Chemical Cell	خلية كيميائية
Trenferance	إنتقالية
Liquid Junction	إتصال السائل
The Junction Potential	جهد الإتصال
Electrochemical Cell	خلية كهروكيميائية
Application	تطبيقات
Oxidation - Reduction Electrdes	أقطاب الأكسده والإختزال
Metal Electrodes	أقطاب معدنية
Amalgem Electrodes	أقطاب مملغمة
Gaseous Electrodes	أقطاب غازية
Standarad Cell	خلية قياسية
Galvanic Cell	خلية جلفانية
Reversible And Ineversible Cell	خلية عكسية وغير عكسية
Electromotive Series	السلسلة الكهروكيميائية
Conductance	التوصيل
Resistance	المقاومة
Current	تيار

Dielectric Constant	ثابت العزل
Electric Field Intensity	شدة المجال الكهربائى
Electrolytic Dissociation	التفكك الإلكتروليتى
Ionization Theory	نظرية التأين
Electramotive Force	القوة الدافعة الكهربية
Equivalent Conductance	التوصيلة المكافئة
Ionization Potential	جهد التأين
Potential (Electric)	الجهد الكهربائي
Quantity of Electricity	الكمية الكهربائية
Resistance	المقاومة
Conductivity Cells	خلايا التوصيل
Ion - Association	التجمع الأيونى
Degree of Dissociation	درجة التفكك
Transport Numbers	أعداد الانتقال
The Charge Density	كثافة الشحنة
Anode and Cathode	القطب الموجب والسالب

جدول (١) بعض الثوابت الفيزيائية بوحدات SI

القيمة والوحدة	الرمز	الثابت
$2.998 \times 10^{8}\ ms^{-1}$	c	سرعة الضوء
1.602×10^{-19} Coloumb	e	شحنة الإلكترون
9.109×10^{-31} kg.	m_e	كتلة الإلكترون
$1.660 \times 10^{-11}\ Nm^{2}$ kg.	G	قوة التجاذب
1.6605×10^{-27} kg.	mp	كتلة البروتون
$5.669 \times 10^{-8}\ W\ m^{-2}\ K^{-4}$	δ	ثابت بولتزمان – ستيفان
$1.381 \times 10^{-23}\ JK^{-1}$	K = R/NA	ثابت بولتزمان
6.626×10^{-34} J. S	h	ثابت بلانك
$6.023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$	NA	ثابت أفوجادرو
$9.649 \times 10^{4}\ C\ mol^{-1}$	F	ثابت فارادى
$8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$	R	ثابت الغاز

جدول (٢) معاملات التحويل

تعريفها بوحدات SI	الكمية		الكمية
$10^{-10}m = 10^{-1}nm$	A	انجشتروم	الطول
$10^{-3}\ m^{-3} = dm^{3}$	L	اللتر	الحجم
$1.013 \times 10^{5}\ Nm^{-2}$	atms	ضغط جو	الضغط
$1.333 \times 10^{2}\ Nm^{-2}$	mm Hg	ملم زئبق	
4.184 J	Cal	سعر	طاقة التنشيط
$T = (t + 273.15)K$	C°	درجة مئوية	درجة الحرارة
$100^{-1}\ Kg\ m^{-1}\ S^{-1}$	P	بواز	النتروجية
$10^{3}\ mol\ m^{-3} = mol\ dm^{-3}$	مول لترا		التركيز

جدول (٣) بعض الكميات وتعريفها بنظام SI

الكمية	رمزها	الوحدة		تعريف الوحدة بنظام SI
القوة	F	نيوتن	N	$kgm\ s^{-2}$ $= J.m^{-1}$
الضغط	P	باسكال	Pa	$Kgm^{-1}S^{-2}$ $= Nm^{-2}$
الطاقة	E	جول	J	$kgm^{2}\ S^{-2}$
القدرة	P	واط	W	$kgm^{2}\ S^{-3}$ $= J\ S^{-1}$
الشحنة الكهربية	Q	كولوم	C	$A\ .\ S$
فرق الجهد الكهربى	V	فولت	V	$kg\ m^{2}\ S^{-3}\ A^{-1}$ $= J\ A^{-1}\ S^{-1}$
المقاومة الكهربائية	R	اوم	Ω	$kg\ m^{2}\ S^{-3}\ A^{-2}$ $= V\ .\ A^{-1}$
التوصيل الكهربى	C`	سيمنس	S	$A^{2}\ S^{2}m^{-2}\ kg^{-2}$ $= As\ V^{-1}$
السعة الكهربية	C	فراد	F	A2S4kg-1m-2 $= A\ V^{-1}$
التردد		هرتز	Hz	S^{-1}
الانترولى	S		-	$JK^{-1}\ mol^{-1}$
معدل السرعة	r	–	-	$mol\ m^{-3}\ S^{-1}$
ثابت معدل السرعة	k	–	(n + 1)	$M^{3n}\ mol^{-n}\ S^{-1}$
طاقة التنشيط	E	عند الرتبة	-	$Jmol^{-1}$
معدل سرعة التصادم	Z	–	-	$m^{-3}\ S^{-1}$
منتوج الكم	Φ	–	-	بدون وحدة

جدول (٤) قيم التوصيل الأيونى المكافئ لبعض الأيونات فى الماء عند ٢٥م°

λ_0^-	الأيون	λ_0^+	الأيون
١٩٧٫٨	OH^-	٣٤٩٫٨	H^+
٧٦٫٣٥	Cl^-	٣٨٫٦٦	L^+
٧٨٫٢٠	Br^-	٥٠٫١٠	Na^+
٧٦٫٠	I^-	٧٣٫٥٢	K^+
٧١٫٣٤	NO_3^-	٧٧٫٨٠	Rb^+
٥٥٫٨٤	BrO_3^-	٧٧٫٣٠	Cs^+
٤٠٫٧٥	IO_3^-	٦٢٫١	Ag^+
٦٧٫٣	ClO_4^-	٧٣٫٥	NH_4^+
٤٠٫٩	Ac^-	٧٤٫٧	Tl^+
٥٥٫٤	F^-	٥٣٫٠٦	Mg^{2+}
٥٤٫٥	IO_4^-	٥٩٫٥٠	Ca^{2+}
٦٤٫٦	ClO_3^-	٥٠٫٤٦	Sr^{2+}
٥٤٫٦	HCO_2^-	٦٣٫٦٤	Ba^{2+}
٤٤٫٥	$HOCO_2^-$	٥٤	Cu^{2+}
٣٩٫٨	$ClCH_2CO_2^-$	٥٣٫٧	Ni^{2+}
٤١٫٨	$CNCH_2CO_2^-$	٥٣٫٥	Co^{2+}
٣٥٫٨	$C_2H_5CO_2^-$	٥٣٫١	Mn^{2+}
٣٢٫٦	$C_2H_7CO_2^-$	٥٩٫٠	Zn^{2+}
٤٠٫٢	$HCO_2CO_2^-$	٥٢٫٧	Cd^{2+}
٣٢٫٣	Benzoate$^-$	٦٩٫٤٥	Pb^{2+}
٧٤٫١٥	Ox^{2-}	٦٩٫٦	La^{3+}
٨٠٫٠	SO_4^{2-}	٦٩٫٣٥	Nd^{3+}
٩٩٫١	$Fe(CN)_6^{3-}$	٦٩٫٩	Ce^{3+}
٨٣٫٦	$P_3O_9^{3-}$	٩٩٫٢	$Co(NH_3)_6^{3+}$
١١٣٫١	$Fe(CN)_6^{4-}$	٤٤٫٩	$N(CH_3)_4^+$
٩٣٫٧	$P_4O_{12}^{4-}$	٣٢٫٦	$N(C2H_5)_4^+$

جدول (٥) قيم التوصيل الكهربى المكافئ لبعض الأيونات فى المثانول عند ٢٥م

الأيون	λ_0^+	الأيون	λ_0^-
H^+	١٤٣	F^-	٤٠٫٢
Li^+	٣٩٫٥		
Na^+	٤٥٫٦	Cl^-	٥٢٫٣٥
K^+	٥٣		
Rb^+	٥٧٫٤	Br^-	٥٦٫٥
Cs^+	٦٢٫٣		
Ag^+	٥٠٫٣	I^-	٦١
$Tl^{+\,4}$	٦٠٫٥		
NH_4^+	٥٩	No_3^-	٦١
Me_4N^+	٦٩		
		ClO_4^-	٧٠
Et_4N^+	٥٤		
		CNS^-	٦٠
$n\text{-}Pr_4N^+$	٤٤		
		Ph_4B^-	٣٦٫٥
$n\text{-}Bu_4N^+$	٣٩٫٤		
		picrate$^-$	٤٧
Mg^{2+}	٥٧٫٦		
Ca^{2+}	٦٠		
Sr^{2+}	٥٩		
Ba^{2+}	٦٠		
Zn^{2+}	٥٩٫٦		
Cd^{2+}	٥٧٫٤		

جدول (٦) بعض الثوابت الفيزيائية للمذيبات الإلكترولينية عند ٢٥م°

المذيب	الكثافة	ثابت العزل	اللزوجة
الماء	٠٫٩٩٧٠٧	٧٨٫٥	٠٫٠٠٨٩٣
الكحول المثيلى	٠٫٧٨٦٦	٣٢٫٦	٠٫٠٠٥٤٥
الكحول الأثيلى	٠٫٧٨٥١	٢٤٫٣	٠٫٠١٠٩
البنزين	٠٫٨٧٣٧	٢٫٣	٠٫٠٠٦٠
الدايوكسات	١٫٠٢٨٠	٢٫٢	٠٫٠١١٩٦
ثنائى كلوريد الأثيلين	١٫٢٤٥٣	١٠٫١	٠٫٠٠٧٨٥
البيريدين	٠٫٩٧٧٩	١٢٫٠	٠٫٠٠٨٨٢
الأسيتون	٠٫٧٨٤٥	٢٠٫٧	٠٫٠٠٣٠٤
النيترو بنزين	١٫١٩٨٦	٣٤٫٥	٠٫٠١٨١١
الفورمالدهيد	١٫١٢٩٢	١٠٩٫٠	٠٫٠٣٣٠
حامض الكبرتيك	١٫٨٢٥٥	١١٠٫٠	٠٫٢٤٥٤

فهرست الموضوعات

الموضوع	الصفحة

أولاً : الكيمياء الحركية

ثانياً : الكيمياء الكهربية

دار الطباعة والنشر الإسلامية

مطابع دار الطباعة والنشر الإسلامية/العاشر من رمضان/المنطقة الصناعية ب٢ تليفاكس : ٣٦٢٣١٣ - ٣٦٣٣١٤

Printed in Egypt by ISLAMIC PRINTING & PUBLISHING Co. Tel:. 015 / 363314 - 362313

هذا الكتاب

- في هذا الكتاب حاول المؤلف استعراض بعض الموضوعات الأساسية في الكيمياء الحركية والكهربية بأسلوب دقيق يعمل على تزويد الدارسين والباحثين بالمعلومات الأساسية .

- تعرض المؤلف في الكيمياء الحركية لسرعة التفاعل ، العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل ، التفاعلات المعقدة، تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل ، التفاعلات المتسلسلة . وناقش في الكيمياء الكهربية الخلايا الكهربية ، الخلايا الجلفانية ، الخلايا الكهروكيميائية ، تطبيقات على القوة الدافعة الكهربية .

- يخدم الكتاب قطاعاً كبيراً من الطلاب والباحثين في كليات العلوم والتربية والهندسة والزراعة والصيدلة وكليات البنات .

- والناشر إذ يقدم للقارئ هذا الكتاب يأمل أن يضيف لبنة في صرح الثقافة العربية والإسلامية كما يأمل أن يكون فيه نفع للدارسين في مجال الكيمياء الفيزيائية .



الناشر

دار النشر للجامعات - مصر
ص.ب (١٣٠ محمد فريد) القاهرة ١١٥١٨
تليفون: ٤٥٠٢٨١٣ - تليفاكس: ٤٥٠٢٨١٢